PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-344804

(43) Date of publication of application: 14.12.1999

(51)Int.CI.

G03F 7/004 B41C C09D183/08 7/00

G03F 7/075

(21)Application number : 10-165392

(71)Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing:

12.06.1998

(72)Inventor: KOBAYASHI HIRONORI

KAMIYAMA HIRONORI HIKOSAKA SHINICHI YAMAMOTO MANABU

(30)Priority

Priority number: 09214845

Priority date: 08.08.1997

Priority country: JP

09300295

31.10.1997

JP

09313041

14.11.1997

JP

10 85955

31.03.1998

JP

10 86293

31.03.1998

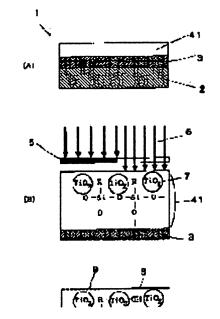
JP

(54) PATTERN FORMING BODY AND PATTERN FORMING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pattern forming body using a photocatalyst.

SOLUTION: This pattern forming body 1 has a photocatalyst-contg. layer 41 on a base material 2. The photocatalyst-contg. layer is a layer containing a substance which changes its wettability through the effect of photocatalyst by exposure according to a pattern, or a layer containing a substance which changes the wettability through the effect of a photocatalyst 7 by exposure 6 to a pattern 5 is formed on the photocatalystcontg. layer. Or the photocatalyst layer is formed on the



Searching PAJ Page 2 of 2

base material, and a layer which is decomposed and removed by the effect of the photocatalyst by exposure 6 according to the pattern 5 is formed on the photocatalyst-contg. layer. Alternatively a compsn. layer comprising a photocatalyst, binder and substance which is decomposed by the effect of the photocatalyst by exposure according to a pattern is formed on the base material, and a pattern is recorded by having the wettability changed through exposure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of 02.08.2002

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3384544

[Date of registration] 27.12.2002

[Number of appeal against examiner's 2002-16703

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 30.08.2002

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the pattern formation object to which it has a photocatalyst content layer on a base material in the pattern formation object which forms a pattern optically, and a photocatalyst content layer is characterized by containing the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst by exposure of a pattern.

[Claim 2] The pattern formation object characterized by having a photocatalyst content layer on a base material, and having the layer in which decomposition removal is carried out by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst on a photocatalyst content layer in the pattern formation object which forms a pattern optically.

[Claim 3] The pattern formation object which has a photocatalyst content layer on a base material, and is characterized by having the content layer of the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst by exposure of a pattern on a photocatalyst content layer in the pattern formation object which forms a pattern optically.

[Claim 4] The matter disassembled by exposure of a photocatalyst and a pattern according to an operation of a photocatalyst in the pattern formation object which forms a pattern optically, and the pattern formation object characterized by having the constituent layer which consists of a binder.

[Claim 5] A pattern formation object given in claim 1 characterized by the layer containing a photocatalyst containing the compound which has siloxane association thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] A pattern formation object given in claim 1 characterized by the layer containing a photocatalyst containing silicone thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] The pattern formation object according to claim 6 characterized by the fluoro alkyl group having combined with the silicon atom of silicone.

[Claim 8] A pattern formation object given in claim 6 characterized by being obtained from the constituent with which silicone contains organoalkoxysilane thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9] A pattern formation object given in claim 6 characterized by being obtained from the constituent with which silicone contains a reactant silicone compound thru/or any 1 term of 7.

[Claim 10] The pattern formation object according to claim 1 to 9 characterized by a pattern formation object being the printing version original edition.

[Claim 11] The pattern formation object which prepared the photocatalyst content layer containing the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst on the base material in the approach of forming a pattern optically, The pattern formation object in which the content layer of the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst was formed on the photocatalyst content layer formed on the base material, The pattern formation object which has the layer in which has a photocatalyst content layer on a base material, and decomposition removal is carried out by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst on a photocatalyst content layer, Or the pattern formation approach characterized by exposing a pattern on the pattern formation object in which a photocatalyst, the matter disassembled by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst, and the constituent layer which consists of a binder were formed on the

base material, and changing surface wettability to it according to an operation of a photocatalyst. [Claim 12] It is the pattern formation approach according to claim 11 characterized by performing pattern exposure to a photocatalyst content layer by optical drawing exposure.

[Claim 13] The pattern exposure to a photocatalyst content layer is the pattern formation approach according to claim 11 characterized by carrying out by exposure through a photo mask.

[Claim 14] The pattern exposure to a photocatalyst content layer is the pattern formation approach according to claim 11 to 13 characterized by carrying out heating a pattern formation object.

[Claim 15] The component characterized by having arranged the functional layer on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object that has a pattern formation object according to claim 1 to 9 on a base material, and was acquired by pattern exposure of claim 11 thru/or either of 14.

[Claim 16] The component characterized by forming the functional layer formed on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object acquired by pattern exposure of claim 11 thru/or either of 14 on the pattern formation object by imprinting on other base materials.

[Claim 17] The component production approach characterized by forming a functional layer on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object that has a pattern formation object according to claim 1 to 9 on a base material, and was acquired by pattern exposure of claim 11 thru/or either of 14.

[Claim 18] The component production approach characterized by forming a functional layer on a base material on a pattern formation object by imprinting a functional layer on other base materials on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object acquired by pattern exposure of claim 11 thru/or either of 14.

[Claim 19] The component production approach according to claim 17 characterized by having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern only on the part where the wettability of the exposure section changed with rebounding operations of an unexposed part.

[Claim 20] The component production approach according to claim 17 characterized by having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern by removing the functional layer of an unexposed part.

[Claim 21] The component production approach according to claim 18 characterized by having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern only on the part where the wettability of the exposure section changed with rebounding operations of an unexposed part.

[Claim 22] The component production approach according to claim 18 characterized by having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern by removing the functional layer of an unexposed part.

[Claim 23] Claim 19 to which formation of the functional layer to a pattern formation object is characterized by being based on spreading of the constituent for functional layers thru/or the component production approach given in 22.

[Claim 24] Claim 19 to which formation of the functional layer to a pattern formation object is characterized by being based on the regurgitation from the nozzle of the constituent for functional layers thru/or the component production approach given in 22.

[Claim 25] Claim 19 characterized by basing formation of the functional layer to a pattern formation object on the imprint by the heat or pressure from the constituent spreading film for functional layers thru/or the component production approach given in 22.

[Claim 26] Claim 19 characterized by basing formation of the functional layer to a pattern formation object on membrane formation using a vacuum thru/or the component production approach given in 22.

[Claim 27] Claim 19 characterized by basing formation of the functional layer to a pattern formation object on membrane formation using nonelectrolytic plating thru/or the component production approach given in 22.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a new pattern formation object usable for various kinds of applications including printing, and the pattern formation approach. [0002]

[Description of the Prior Art] It is related with the pattern formation object in which the field which has a different property from a perimeter was formed on the base material. When a pattern formation object uses for printing of a design, an image, an alphabetic character, etc., in case a pattern imprints printing ink, it means the part which receives or repels ink. Moreover, the pattern formation object of this invention can be used besides a printing application, and the pattern in that case means the layer and the imprinted layer of the shape of a pattern formed on the pattern formation object according to a wettability change. The lithography version which will be used for the lithography which is a kind of the printing approach if printing is mentioned as an example and explained forms the oleophilic part which receives ink, and the part which does not receive printing ink on the Taira version, forms the image of the ink which should be printed to an oleophilic part, and is imprinting and printing the formed image on paper etc. In such printing, patterns, such as an alphabetic character and a graphic form, are formed and the printing version is produced, and it is used for the printing version original edition to the printing machine, equipping. Many things are proposed by the printing version original edition for offset printing which is the typical lithography version.

[0003] The printing version for offset printing is producible by the approach of exposing and developing through the mask describing a pattern to the printing version original edition, or the approach of exposing directly and engraving directly on the printing version original edition with an electrophotography method. Expose the electrophotography-type offset plate original edition with an electrophotography method, it makes an oleophilic high image form in a photo conductor front face as a photo conductor which prepared the photoconduction layer which used a photoconductivity particle and binding resin, such as a zinc oxide, as the principal component on the conductive base material, and is produced by the approach of obtaining the offset original edition, by processing with desensitization liquid continuously and carrying out hydrophilization of the non-image part. It is immersed bywater etc., and considers as non-dense oiliness, printing ink is received by the oleophilic image part, and a hydrophilic part is imprinted by paper etc. Moreover, when it replaces with the approach of forming the part of non-dense oiliness, and is not based on immersion of water etc. but ** also forms the part of non-dense oiliness in altitude by immersion of such water, the printing version original edition for dry type monotonous printing which forms the part which receives ink, and the part which does not receive ink is also used.

[0004] Moreover, the approach of producing the lithography [part / the part where receptiveness is high, and / of ink repellency] original edition using the heat mode record ingredient in which formation ****** is possible to ink by the exposure of laser is also proposed. Although it had the description that a heat mode record ingredient had unnecessary processes, such as development, and the printing version

could only be manufactured only by form an image by laser light, there was a technical problem in adjustment of the reinforcement of laser, the title between processings of the residue of the solid-state-like matter which deteriorated with laser, print durability, etc.

[0005] Moreover, a pattern is exposed as an approach of forming a high definition pattern to the photoresist layer applied on the base material, after the development of the photoresist after exposure, it etches further or the approach by the photolithography of forming the target pattern directly by exposure of a photoresist is learned using the matter which has functionality in a photoresist.

[0006] Although formation of the highly minute pattern by photolithography is used for formation of the coloring pattern of the color filter used for a liquid crystal display etc., formation of a micro lens, manufacture of a minute electrical circuit substrate, manufacture of the chromium mask used for exposure of a pattern, etc. Since it is necessary to develop negatives with liquid development liquid after exposure, or to etch while using a photoresist depending on these approaches There was a trouble of it being necessary to process waste fluid etc., and when a photoresist was carried out and the matter of functionality was used, there was also a trouble of deteriorating by the lye used in the case of development.

[0007] Although forming high definition patterns, such as a color filter, by printing etc. was also performed, there were problems, such as location precision, in the pattern formed by printing, and formation of a high definition pattern was difficult for it. Moreover, although the pattern formation object and the pattern formation approach of forming a pattern using the matter from which wettability changes according to an operation of a photocatalyst are already proposed as Japanese Patent Application No. No. 214845 [nine to] in order that this invention person etc. may solve such a trouble, this invention offers the pattern formation object and the pattern formation approach of having excelled that of a property in the pattern formation object and the formation approach of having used such a photocatalyst.

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If this invention makes it a technical problem to offer a new pattern formation object and the pattern formation approach and it is used for the printing version original edition. If it makes into a technical problem to offer the pattern formation object which can offer the new printing version original edition which can solve the trouble which the conventional printing version original edition has and uses for formation of various kinds of functional components. Let it be a technical problem to offer the pattern formation object and the pattern formation approach of offering the functional component which was excellent in the property.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention has a photocatalyst content layer on a base material in the pattern formation object which forms a pattern optically, and a photocatalyst content layer is a pattern formation object which contains the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst by exposure of a pattern. In the pattern formation object which forms a pattern optically, it is the pattern formation object which has a photocatalyst content layer on a base material, and has the layer in which decomposition removal is carried out by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst on a photocatalyst content layer. In the pattern formation object which forms a pattern optically, it is the pattern formation object which has a photocatalyst content layer on a base material, and has the content layer of the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst by exposure of a pattern on a photocatalyst content layer. In the pattern formation object which forms a pattern optically, they are a photocatalyst, the matter disassembled by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst, and the pattern formation object which has the constituent layer which consists of a binder. The layer containing a photocatalyst is the aforementioned pattern formation object containing the compound which has siloxane association. The layer containing a photocatalyst is the aforementioned pattern formation object containing silicone.

[0010] It is the aforementioned pattern formation object which the fluoro alkyl group has combined with the silicon atom of silicone. Silicone is the aforementioned pattern formation object acquired from the constituent containing organoalkoxysilane. Silicone is the aforementioned pattern formation object

acquired from the constituent containing a reactant silicone compound. A pattern formation object is the aforementioned pattern formation object which is the printing version original edition. [0011] Moreover, the pattern formation object which prepared the photocatalyst content layer containing the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst on the base material in the approach of forming a pattern optically, The pattern formation object in which the content layer of the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst was formed on the photocatalyst content layer formed on the base material, The pattern formation object which has the layer in which has a photocatalyst content layer on a base material, and decomposition removal is carried out by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst on a photocatalyst content layer, Or it is the pattern formation approach of exposing a pattern on the pattern formation object in which a photocatalyst, the matter disassembled by exposure of a pattern according to an operation of a photocatalyst, and the constituent layer which consists of a binder were formed on the base material, and changing surface wettability to it according to an operation of a photocatalyst. The pattern exposure to a photocatalyst content layer is the aforementioned pattern formation approach performed by optical drawing exposure. The pattern exposure to a photocatalyst content layer is the aforementioned pattern formation approach performed by exposure through a photo mask. The pattern exposure to a photocatalyst content layer is the aforementioned pattern formation approach performed while heating a pattern formation object.

[0012] It is the component by which the functional layer has been arranged on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object that has the aforementioned pattern formation object and was acquired by the aforementioned pattern exposure on the base material. It is the component which formed the functional layer formed on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object acquired by the aforementioned pattern exposure on the pattern formation object by imprinting on other base materials.

[0013] It is the component production approach which forms a functional layer on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object that has the aforementioned pattern formation object and was acquired by the aforementioned pattern exposure on the base material. It is the component production approach which formed the functional layer on the base material on the pattern formation object by imprinting a functional layer on other base materials on the part corresponding to the pattern of this pattern formation object acquired by the aforementioned pattern exposure. It is the aforementioned component production approach of having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern only on the part where the wettability of the exposure section changed with rebounding operations of an unexposed part. It is the aforementioned component production approach of having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern by removing the functional layer of an unexposed part. It is the aforementioned component production approach of having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern only on the part where the wettability of the exposure section changed with rebounding operations of an unexposed part. It is the aforementioned component production approach of having the process which carries out the laminating of the constituent for functional layers all over a pattern formation object, and the process which forms a functional layer in the shape of a pattern by removing the functional layer of an unexposed part.

[0014] Formation of the functional layer to a pattern formation object is the aforementioned component production approach by spreading of the constituent for functional layers. Formation of the functional layer to a pattern formation object is the aforementioned component production approach by the regurgitation from the nozzle of the constituent for functional layers. Formation of the functional layer to a pattern formation object is the aforementioned component production approach by the heat or pressure from the constituent spreading film for functional layers. Formation of the functional layer to a pattern formation object is the aforementioned component production approach by

membrane formation using a vacuum. Formation of the functional layer to a pattern formation object is the aforementioned component production approach by membrane formation using nonelectrolytic plating.

[0015]

[Embodiment of the Invention] This invention is the pattern formation object and the pattern formation approach of forming a pattern in the nearby matter using an operation of the photocatalyst which can cause a chemical change by the exposure of light. In this invention, when using for printing of a design, an image, an alphabetic character, etc., in case a pattern imprints printing ink, it means the part which receives or repels ink. Moreover, the pattern formation object of this invention can be used in addition to a printing application. In this case, a pattern is meant also when the perimeters formed on the pattern formation object according to a wettability change are the field where properties differ, and the imprint object with which they were imprinted on other base materials. Although the mechanism of action by the photocatalyst represented by the titanium oxide of this invention is not necessarily clear, it is considered that the carrier generated by the exposure of light exerts change on the chemical structure of the organic substance by the direct reaction with a nearby compound or oxygen, and the reactive oxygen species produced under existence of water. Using an operation of such a photocatalyst, an optical exposure decomposes oily dirt, hydrophilization of the oily dirt is carried out, fog resistance is given or the so-called antibacterial tile which the hydrophilic film is formed [tile] in front faces, such as glass, and the content layer of a photocatalyst is formed [tile] in front faces, such as a tile, and decreases the number of the suspension bacilli in air is proposed [**** / considering as what can be washed

[0016] In this invention, a pattern-formation object acquires by raising receptiveness with the printing ink of the pattern-formation section, a toner, etc., or ink repellency with the part in which the pattern is not formed using the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst, the layer in which decomposition removal is carried out by operation of a photocatalyst, the content layer of the matter from which wettability changes with operations of a photocatalyst, or the layer which has the constituent which consists of matter disassembled by operation of a photocatalyst and a binder. [0017] Although the titanium oxide (TiO2) known as an optical semi-conductor, a zinc oxide (ZnO), oxidization tin (SnO2), strontium titanate (SrTiO3), tungstic oxide (WO3), the bisumuth oxide (Bi 2O3), and a metallic oxide like ferrous oxide (Fe 2O3) can be mentioned as a photocatalyst which can be used for the pattern formation object and the pattern formation approach of this invention, especially titanium oxide is desirable. Bandgap energy of titanium oxide is high and is chemically stable, and it does not have toxicity, either and is easy to receive.

[0018] As titanium oxide, although both an anatase mold and a rutile mold can be used, anatase mold titanium oxide is desirable. As anatase mold titanium, although particle size is small, since a photocatalysis occurs efficiently, its direction is desirable. A thing 50nm or less has desirable mean particle diameter, and a thing 20nm or less is more preferably desirable. For example, the anatase mold titania sol (Ishihara Sangyo make STS-02, 7nm of diameters of average microcrystal) of a hydrochloricacid amalgam-decomposition mold and the anatase mold titania sol (the Nissan chemistry, TA-15, 12nm of diameters of average microcrystal) of a nitric-acid amalgam-decomposition mold can be mentioned. [0019] It can be made to be able to distribute in a binder and the layer containing the photocatalyst of this invention can form a photocatalyst. Since a photocatalyst has a possibility that optical pumping may also decompose a binder, a binder needs to have sufficient resistance over a photooxidation operation of a photocatalyst. Moreover, consideration of using a pattern formation object as a printing version also requires print durability and abrasion resistance. Therefore, as a binder, the main frame can use the silicone resin which has siloxane association (-Si-O-).

[0020] Moreover, since the organic radical combined with the silicon atom of a silicone molecule will be permuted with an oxygen content radical by photocatalyst operation and its wettability will improve if optical pumping of the photocatalyst is carried out so that the organic radical may have combined silicone resin with the silicon atom and it may explain in full detail in an example, the function as matter in which wettability changes is also shown. As silicone resin, one sort or two sorts or more of hydrolysis

condensates of the silicon compound expressed with general formula YnSiX4-n (n=1-3) and a cohydrolysis condensate can be used. Y can mention an alkyl group, a fluoro alkyl group, a vinyl group, the amino group, or an epoxy group, and X can mention a halogen, a methoxyl group, ethoxyl, or an acetyl group.

[0021] Specifically Methyltrichlorosilan, methyl tribrom silane, methyl trimetoxysilane, Methyl triethoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, MECHIRUTORI t-butoxysilane; Ethyl trichlorosilan, Ethyl tribrom silane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, An ethyl triisopropoxy silane, ECHIRUTORI t-butoxysilane; n-propyl trichlorosilan, n-propyl tribrom silane, npropyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl triisopropoxy silane, n-pro PIRUTORI tbutoxysilane; n-hexyl trichlorosilan, n-hexyl tribrom silane, n-hexyl trimethoxysilane, n-hexyl triethoxysilane, n-hexyl triisopropoxy silane, n-HEKISHIRUTORI t-butoxysilane; n-decyltrichlorsilane. n-decyltribromsilane, n-decyltrimetoxysilane, n-decyltriethoxysilane, n-DESHIRU triisopropoxy silane, n-DESHIRUTORI t-butoxysilane; n-octadecyltrichlor silane, n-octadecyl tribrom silane, noctadecyltrimethoxysilane, n-octadecyl triethoxysilane, n-octadecyl triisopropoxy silane, n-OKUTADESHIRUTORI t-butoxysilane; Phenyl trichlorosilan, Phenyl tribrom silane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, A phenyl triisopropoxy silane, FENIRUTORI tbutoxysilane; dimethoxy diethoxysilane; A dimethyl dichloro silane, dimethyl -- a jib -- a ROM silane, dimethyldimethoxysilane, and a dimethyl diethoxysilane; diphenyl dichloro silane -- diphenyl -- a jib -a ROM silane, diphenyldimethoxysilane, and a diphenyl diethoxysilane; phenylmethyl dichloro silane -phenylmethyl -- a jib -- a ROM silane and phenylmethyldimethoxysilane --Phenylmethyldiethoxysilane; TORIKURORU hydrosilane, TORIBU ROM hydrosilane, Trimethoxy hydrosilane, triethoxy hydrosilane, triisopropoxy hydrosilane, Tri(t-butoxy) hydrosilane; Vinyl trichlorosilan, vinyl tribrom silane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl triisopropoxy silane, BINIRUTORI t-butoxysilane; gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, Gammaglycidoxypropylmethyldietoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl triisopropoxy silane, gamma-glycidoxy pro PIRUTORI t-butoxysilane; Gamma-metaacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gammametaacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-meta-acryloxyprophyltrimethoxysilane, gammameta-acryloxyprophyltriethoxysilane, a gamma-meta-acryloxyprophyl triisopropoxy silane, gammameta-acryloxy pro PIRUTORI t-butoxysilane; gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gammaaminopropyl methyldiethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triisopropoxy silane, gamma-amino pro PIRUTORI tbutoxysilane; Gamma-mercaptpropylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl diethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyl triisopropoxy silane, gamma-mercapto pro PIRUTORI t-butoxysilane; beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane;, those partial hydrolysate;, and those mixture can be used.

[0022] When using what consists of organoalkoxysilane as a binder layer, it is more desirable that the at least 10 - 30 % of the weight uses what consists of for example, dialkoxy dimethylsilane of 2 functionality silicone precursor. Although crosslinking density can be raised by using what used as the principal component thoria RUKOKISHI methylsilane which is 3 functionality silicone precursor when using organoalkoxysilane for a sol gel process etc., when making wettability different like this invention, oil repellency can be raised rather than that in which the direction contained the methyl siloxane component although many dimethylsiloxane components were included.

[0023] Moreover, a silicone molecule may contain a fluoro alkyl group as an ORGANO radical combined with the silicon atom. In this case, the critical surface tension of an unexposed part declines further. Therefore, the rebounding nature of ink and the constituent for functional layers, and an unexposed part improves, and while the function which bars adhesion of ink or the constituent for functional layers increases, the alternative of the matter usable as ink or a constituent for functional layers will increase.

[0024] Specifically, it is formed from one sort or two sorts or more of hydrolysis condensates of the

following fluoro alkoxysilane, and a cohydrolysis condensate. Moreover, as a compound containing a fluoro alkyl group, the following compound can be mentioned and what is generally known as a fluorine system silane coupling agent may be used.

CF3 (CF2)3CH2CH2Si (OCH3)3CF3 (CF2)5CH2CH2Si (OCH3)3CF3 (CF2)7CH2CH2Si (OCH3) 3CF3 (CF2)9CH2CH2Si (OCH3)3 (CF3)2CF (CF2)4CH2CH2Si (OCH3)3 (CF3)2CF (CF2) 6CH2CH2Si (OCH3)3 (CF3)2CF (CF2)8CH2CH2Si (OCH3)3CF3 (C6H4)C2H4Si (OCH3)3CF3 (CF2) 3 (C6H4)C2H4Si (OCH3)3CF3 (CF2)5 (C6H4)C2H4Si 3CF3 (OCH3) 7 (CF2) C2H4Si (C6H4) 3CF3 (OCH3) 3CH2CH2SiCH3 (CF2) 2CF3 (OCH3) 5CH2CH2SiCH3 (CF2) 2CF3 (OCH3) 7CH2CH2SiCH3 (CF2) 2CF3 (OCH3) 9CH2CH2SiCH3 (CF2) 2 (OCH3) 2CF (CF3) 4CH2CH2SiCH3 (CF2) 2 (OCH3) 2CF (CF3) 6CH2CH2SiCH3 (CF2) 2 (OCH3) 2CF (CF3) 8CH2CH2SiCH3 (CF2) 2CF3 (OCH3) C2H4SiCH3 (C6H4) 2CF3 (OCH3) 3 (CF2) C2H4SiCH3 (C6H4) 2CF3 (OCH3) 5 (CF2) C2H4SiCH3 (C6H4) 2CF3 (OCH3) 7 (CF2) C2H4SiCH3 (C6H4) 2CF3 (OCH3) 3CH2CH2Si (CF2) 3CF3 (OCH2CH3) 5CH2CH2Si (CF2) (OCH2CH3) 3CF3(CF2)7CH2CH2Si(OCH2CH3)3CF3(CF2) 9CH2CH2Si(OCH2CH3)3CF3(CF2)7SO2N(C2H5) CH2CH2CH2Si3 (OCH3) [0025] furthermore, a reactant line in order to offer rebounding nature with good ink and a functional layer constituent -silicone and the silicone obtained by constructing a bridge by low crosslinking density in dimethylpolysiloxane preferably are desirable. What carried out crosslinking reaction using what has typically the repeat unit shown below is desirable. [0026]

[0027] However, n is two or more integers. R1 and R2 are the permutation or the unsubstituted alkyls, the alkenyl, the aryls, or the cyano alkyl groups of carbon numbers 1-10, respectively. Moreover, since R1 and R2 become [surface energy] the smallest [the thing of a methyl group], they are desirable, and it is desirable that a methyl group is 60% or more in a mole ratio. Moreover, since there are few amounts of R1 and R2 relatively when the thing of molecular weight of 500-1 million is desirable and molecular weight is small, oil repellency etc. is hard to be demonstrated. Moreover, if molecular weight is too large, since X of an end and the rate of Y will decrease relatively, there is a trouble that crosslinking density will become small. moreover, X and Y are chosen from the following radicals, even if Y is the same as X, it may differ, and the carbon number of R is ten or less hydrocarbon chain. [0028]

[0029] All can be used for it although the reactant denaturation silicone used for this invention constructs a bridge using the thing and cross linking agent which construct a bridge by condensing. the case where condensation performs crosslinking reaction -- the tin of a carboxylic acid, zinc, lead, calcium, and manganese salt -- lauryl acid chloride and chloroplatinic acid may be preferably added as a catalyst. When carrying out crosslinking reaction using a cross linking agent, the isocyanate generally used as a cross linking agent can be mentioned, and the following desirable compounds can be mentioned.

[0030]

[Formula 3]

[0031] Moreover, the thing of an aquosity emulsion mold may be used as a reactant silicone compound. Since an aquosity solvent is used for the compound of an aquosity emulsion mold, it is easy handling. Moreover, oil repellency may be raised by mixing the stable ORGANO siloxane compound which does not carry out crosslinking reaction like dimethylpolysiloxane with the reactant silicone compound used as a binder of this invention. In this case, it is desirable that 60% of the weight or more of the siloxane contained in the layer obtained from the constituent containing a reactant silicone compound is obtained from a reactant silicone compound, and since dimethylsiloxane decreases and water repellence is inferior when fewer than 60 % of the weight, it is not desirable.

[0032] Moreover, as a binder, an amorphism silica precursor can be used and it is a general formula SiX4. It is expressed and the silanol which are the silicon compounds which are a halogen, a methoxy group, an ethoxy radical, or an acetyl group, and those hydrolyzates, or the with an average molecular weight of 3000 or less polysiloxane of X is desirable. Specifically, a tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, tetra-n-propoxysilane, tetra-butoxysilane, a tetramethoxy silane, etc. are mentioned. Moreover, after making homogeneity distribute the precursor of an amorphism silica, and the particle of a photocatalyst in a nonaqueous nature solvent, making it hydrolyze with the moisture in air and making a silanol form on a base material in this case, the photocatalyst content film can be formed by carrying out dehydration condensation polymerization in ordinary temperature. If dehydration condensation polymerization of a silanol is performed above 100 degrees C, the polymerization degree of a silanol can improve the reinforcement on increase and the front face of the film. Moreover, independent or two sorts or more can be mixed and used for these binders.

[0033] Moreover, a binder is not used but membrane formation with a titanium oxide simple substance is also possible. In this case, an amorphism titania is formed on a base material and, subsequently to a crystalline titania, a phase change is carried out by baking. An amorphism titania can obtain organic titanium compounds, such as hydrolysis of the mineral salt of titanium, such as a titanium tetrachloride and sulfuric-acid titanium, dehydration condensation, tetra-ethoxy titanium, tetraisopropoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, by hydrolysis and dehydration condensation under acid existence.

[0034] Subsequently, carrying out conversion to an anatase mold titania by baking in 400 degrees C - 500 degrees C, and carrying out conversion to a rutile mold titania by 600 degrees C - 700 degrees C baking carries out. Moreover, in the layer of the ORGANO siloxane and an amorphism silica which contains either and a photocatalyst at least, as for the amount of a photocatalyst, it is desirable that it is 5 % of the weight - 60 % of the weight, and it is more desirable that it is 20 % of the weight - 40 % of the

weight.

[0035] It can distribute in a solvent, and a photocatalyst and a binder can prepare and apply coating liquid. As a solvent which can be used, the organic solvent of alcoholic systems, such as ethanol and isopropanol, can be mentioned. Moreover, the coupling agent of a titanium system, an aluminum system, a zirconium system, and a chromium system can also be used.

[0036] The coating liquid containing a photocatalyst can be applied to a base material by the approach of a spray coat, a DIP coat, a roll coat, a bead coat, etc. Moreover, when the component of an ultraviolet curing mold is contained as a binder, the layer of the constituent containing a photocatalyst can be formed on a base material by irradiating ultraviolet rays and performing hardening processing.

[0037] An anatase mold titania has excitation wavelength in 380nm or less, and, in the case of such a photocatalyst, it is required to perform excitation of a photocatalyst by ultraviolet rays. As what emits ultraviolet rays, a mercury lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, an excimer lamp, an excimer laser, an YAG laser, and the other ultraviolet-rays light sources can be used, and the wettability on the front face of the film can be changed by changing an illuminance, an exposure, etc.

[0038] Moreover, although a desired pattern can be directly drawn, without using a mask when exposing with detailed beams, such as laser, in the case of the other light sources, an optical exposure is carried out using the mask in which the desired pattern was formed, and a pattern is formed. The film for platemaking etc. can be used for the mask for pattern formation for what was formed in the metal plate like the mask for vacuum evaporationo, the photo mask formed in the glass plate with the chromium metal, or a printing application. The pattern formation object of this invention can have susceptibility on the wavelength of visible and others by doping of metal ions, such as chromium, platinum, and palladium, addition of a fluorescent material, and addition of photosensitive dye. For example, cyanine dye, such as cyanine dye, carbocyanine coloring matter, dicarbocyanine coloring matter, and a hemicyanine dye, can be mentioned, and diphenylmethane dye, such as triphenylmethane dye, such as a crystal violet and basic fuchsin, xanthene coloring matter like rhodamine B, Victoria blue, the brilliant green, Malachite Green, a methylene blue, pyrylium salt, benzopyrylium salt, TORIMECHIN benzopyrylium salt, a triaryl carbonium salt, etc. are mentioned as other useful coloring matter. [0039] In using a mask in the case of exposure of the pattern formation object of this invention, resolution becomes high by carrying out adhesion exposure of the mask with a photocatalyst content layer, but in order for sensibility to fall remarkably, it is desirable to prepare and expose spacing around 100 micrometers. Moreover, by exposing spraying air on the gap of a mask and a pattern formation object, a reaction can be promoted, sensibility can also improve and the ununiformity by the difference in the location of a core and a periphery can be prevented further. Moreover, sensibility can be gone up by exposing heating a pattern formation object. A detailed pattern can also be formed by using the reduced-projection-exposure approach which reduces the image of a mask pattern using contraction optical system.

[0040] As a base material which can be used for the pattern formation object of this invention, metals, such as glass, aluminum, and its alloy, plastics, textiles, a nonwoven fabric, etc. can be mentioned according to the application of the component in which the pattern formation object or the pattern was formed. Moreover, the pattern formation object of this invention may form a primer layer on a base material before spreading of a photocatalyst content layer constituent for the purpose of adhesive improvement, the improvement of surface roughness, degradation prevention of the base material by operation of a photocatalyst, photocatalyst activity fall prevention, etc. As a primer layer, the resin which uses siloxane structure as a principal component, a fluororesin, an epoxy resin, polyurethane resin, etc. can be mentioned.

[0041] As one operation gestalt of the pattern formation object of this invention, as shown in <u>drawing 1</u> (A), the pattern formation object 1 may form the photocatalyst content constituent layer 41, after forming the primer layer 3 directly on a base material 2. As shown in <u>drawing 1</u> (B), in order to record pattern information, exposure 6 of the predetermined pattern 5 is performed, as shown in <u>drawing 1</u> (C), the hydrophilic part 8 is formed in the front face which was hydrophobicity according to the pattern which made the alkyl chain of a silicone compound the OH radical according to an operation of a

photocatalyst 7, and was exposed, and at least the hydrophobic section records pattern information by the wettability difference with 9.

[0042] Moreover, as 2nd operation gestalt of the pattern formation object of this invention, as shown in drawing 2 (A), on a base material 2, the laminating of the primer layer 3 is carried out, the photocatalyst content constituent layer 42 containing a photocatalyst is formed, and when light is irradiated, the wettability change matter layer 10 from which wettability changes with operations of a photocatalyst is further formed on a photocatalyst content constituent layer. As shown in drawing 2 (B), using a pattern 5, exposure 6, it carries out, and as shown in drawing 2 (C), the part 11 where wettability differs according to a pattern is formed, and pattern information is recorded.

[0043] In the case of the 2nd operation gestalt, hydrolysis or the photocatalyst constituent layer which carried out partial hydrolysis is formed for the constituent which distributed the photocatalyst to the precursor of a binder etc., the approach of forming the thin film which subsequently consists of the hydrophobic organic substance is mentioned, and membrane formation with a photocatalyst simple substance is also possible for a photocatalyst content constituent layer. The forming-membranes method by gaseous phases, such as spreading of a solution, surface graft processing, surfactant processing, and PVD, CVD, can be used for the thin film of the organic substance. As the organic substance, it is a low molecular weight compound, a high molecular compound, a surfactant, etc., and that from which wettability changes with photocatalysts can be used. It is the silane compound from which an organic radical changes with operations of a photocatalyst to a hydroxyl group, and, specifically, a silane coupling agent, chlorosilicane, alkoxysilane or two or more sorts of these hydrolysis condensates, and a cohydrolysis condensate can be mentioned.

[0044] As shown in <u>drawing 3</u> (A), as 3rd operation gestalt moreover, on a base material 2 The photocatalyst content constituent layer 43 is formed. Further on a photocatalyst content constituent layer When light is irradiated, the matter layer 12 in which decomposition removal is carried out by operation of a photocatalyst is formed, as shown in <u>drawing 3</u> (B), using a pattern 5, exposure 6, it carries out, the part 13 where wettability differs according to a pattern as shown in <u>drawing 3</u> (C) is formed, and pattern information is recorded.

[0045] In the case of the 3rd operation gestalt, the approach of forming the thin film which forms hydrolysis or the photocatalyst constituent layer which carried out partial hydrolysis, and subsequently consists of the hydrophobic organic substance the constituent which distributed the photocatalyst to the precursor of a binder etc. is mentioned, and membrane formation with a photocatalyst simple substance is also possible for a photocatalyst content constituent layer. The thin film of the organic substance can be formed using the method of forming the inside of gaseous phases, such as spreading of a solution, surface graft processing, surfactant processing, and PVD, CVD.

[0046] concrete -- the product made from a Japanese surfactant industry -- :NIKKOL It BL(s). Hydrocarbon systems, such as each series of BC, BO, and BB, Du Pont: ZONYL FSN, FSO, Asahi Glass: -- Sir chlorofluocarbon S- 141, 145, and Dainippon Ink:megger fuck F- 141, 144, and NEOSU:FUTAJIENTO F-200, F251, and Daikin Industries uni-dyne DS- 401, 402, three em:Fluorad FC-170, and 176 grades a fluorine system Or although the nonionic surface active agent of a silicone system can be mentioned, a cation system, an anion system, and an amphoteric surface active agent can be used.

[0047] Besides a surface active agent, moreover, polyvinyl alcohol, unsaturated polyester, Acrylic resin, polyethylene, diallyl phthalate, an ethylene propylen dien monomer, An epoxy resin, phenol resin, polyurethane, melamine resin, a polycarbonate, A polyvinyl chloride, a polyamide, polyimide, styrene butadiene rubber, Chloroprene rubber, polypropylene, polybutylene, polystyrene, Oligomer, such as polyvinyl acetate, nylon, polyester, polybutadiene, polybenzimidazole, the poly acrylic nitril, epichlorohydrin, polysulfide, and polyisoprene, and a polymer can be mentioned.

[0048] Moreover, as shown in <u>drawing 4</u> (A), when the 4th operation gestalt forms the primer layer 3 on a base material 2 and subsequently irradiates a photocatalyst, a binder, and light, it forms the photocatalyst content constituent layer 44 containing the photocatalyst resolvability matter 16 which consists of a hydrophobic part 14 decomposed according to an operation of a photocatalyst, and a

hydrophilic part 15. The layer which replaces with a photocatalyst content constituent layer and consists only of a photocatalyst and photocatalyst resolvability matter may be formed. And it takes exposure 6 by the predetermined pattern 5 as shown in <u>drawing 4</u> (B). Consequently, as shown in <u>drawing 4</u> (C), an operation of a photocatalyst decomposes the resolvability matter 16 by the photocatalyst which consists of a hydrophobic part 14 which exists in a predetermined part, and a hydrophilic part 15, exposure 6, the part 17 which changed according to the pattern carried out is formed, and pattern information is recorded for surface wettability.

[0049] As matter to which surface wettability is changed, it is desirable like a surfactant to add the

matter which can set the wettability of a photocatalyst content constituent layer as arbitration according to the class and an addition. As matter to which wettability can be changed a surfactant -- desirable -- concrete -- the product made from a Japanese surfactant industry -- :NIKKOL It BL(s). Hydrocarbon systems, such as each series of BC, BO, and BB, Du Pont: ZONYL FSN, FSO, Asahi Glass: Sir chlorofluocarbon S- 141, 145, and Dainippon Ink:megger fuck F- 141, 144, and NEOSU:FUTAJIENTO F-200, F251, and Daikin Industries uni-dyne DS- 401, 402, three em:Fluorad FC-170, and 176 grades a fluorine system Or although the nonionic surface active agent of a silicone system can be mentioned, a cation system, an anion system, and an amphoteric surface active agent can be used.

[0050] Besides a surface active agent, moreover, polyvinyl alcohol, unsaturated polyester, Acrylic resin, polyethylene, diallyl phthalate, an ethylene propylen dien monomer, An epoxy resin, phenol resin, polyurethane, melamine resin, a polycarbonate, A polyvinyl chloride, a polyamide, polyimide, styrene butadiene rubber, Chloroprene rubber, polypropylene, polybutylene, polystyrene, Oligomer, such as

butadiene rubber, Chloroprene rubber, polypropylene, polybutylene, polystyrene, Oligomer, such as polyvinyl acetate, nylon, polyester, polybutadiene, polybenzimidazole, the poly acrylic nitril, epichlorohydrin, polysulfide, and polyisoprene, and a polymer can be mentioned. Moreover, as for the matter from which, as for a photocatalyst, wettability changes with operations of a photocatalyst 5 thru/or 60 % of the weight, the amorphism silica 95, or 40% of the weight, it is desirable to use 0.1 thru/or 55% of the weight of a constituent.

[0051] Since the receptiveness of printing ink is changing, the part where, as for the pattern formation object of this invention, surface energy changed with operations of the photocatalyst in a constituent, and wettability changed can be used as a printing version. And when the pattern formation object of this invention is used as the printing version original edition, there is no need, such as a wet developing, and it has the description that production of the printing version is completed to optical exposure and coincidence. Moreover, pattern formation to the pattern formation object of this invention may be exposed through a platemaking film etc., and may perform direct writing by laser etc. [0052] Moreover, although base materials, such as aluminum generally used as an offset plate, can be used when producing the printing version original edition, on the screen which consists of textile fabrics, a nonwoven fabric, etc., a photocatalyst content constituent layer may be applied and a pattern may be formed by exposure. Moreover, beforehand, the thing with a possibility that a base material may deteriorate according to a photooxidation operation of photocatalysts, such as plastics, can cover silicone, a fluororesin, etc., and may form a protective layer on a base material, and the thing of the gestalt of arbitration, such as the shape of the shape of the shape of a sheet and a ribbon and a roll, can be used for the configuration of a base material. Moreover, the formed pattern may be visualized by mixing the organic coloring matter disassembled by operation of photochromic ingredients, such as a SUPIRO pyran discolored by light, or a photocatalyst into a constituent. Moreover, if an unexposed part is designed to printing ink receptiveness and dampening water rebounding nature, it can be used also as an offset plate using usual dampening water.

[0053] When the pattern formation object of this invention is used for the component to which the laminating of the pattern was carried out, various functional layers can be formed in the shape of a pattern on various base materials by adjusting the wettability of the front face of a pattern formation object. functionality is optical (optical selective absorption, reflexibility, translucency, polarizability, and optical permselectivity --) Luminescence, such as nonlinear optics nature, fluorescence, or phosphorescence, photochromic nature, etc., magnetic (hard magnetism, soft magnetism, nonmagnetic, permeability, etc.) and electric - electronic (conductivity --) insulation, piezoelectric, pyroelectricity, a

dielectric, etc. are chemical (adsorbent, release, and catalyst nature --) Absorptivity, oil absorption nature, ion conductivity, oxidation reduction nature, an electrochemistry property, electrochromic nature, etc. mean properties (biocompatibility, anti-thrombus nature, etc.), such as mechanical (abrasion resistance etc.), thermal (heat-conducting characteristic, adiathermic, infrared emission nature, etc.), and a living body function.

[0054] A functional component is producible by applying the constituent for functional layers on a pattern formation object. As a constituent for functional layers, the unexposed part of the pattern formation object in which the pattern was formed can show the rebounding nature of ******, and water-repellent ****** can use the constituent which is damp only in the exposure section. In this case, as for the unexposed part of a pattern formation object, it is desirable for critical surface tension to be 50 or less mN/m, and to be 30 or less mN/m preferably. As desirable matter, silicone resin, the silicone resin which has a fluorocarbon radical are mentioned. Moreover, as for the constituent for functional layers, it is desirable to consist of an ingredient in which the surface tension more than the critical surface tension in the unexposed part of a pattern formation object is shown. In this case, the liquefied constituent which has not been diluted with the solvent represented by the ultraviolet curing mold monomer etc. as a constituent for functional layers, the liquid constituent diluted with the solvent are mentioned. In the case of the liquid constituent diluted with the solvent, that a solvent indicates high surface tension, such as water and ethylene glycol, to be is desirable.

[0055] Moreover, pattern formation becomes possible for a short time, so that the viscosity as a constituent for functional layers is low. However, in the case of the liquid constituent diluted with the solvent, since the rise of the viscosity by volatilization of a solvent and change of surface tension take place at the time of pattern formation, it is desirable for a solvent to be low volatility.

[0056] The constituent for functional layers is formed using means containing spreading means, such as a DIP coat, a roll coat, and a blade coat, an ink jet, etc., such as a nozzle regurgitation means and nonelectrolytic plating. Moreover, when the component hardened with ultraviolet rays, heat, an electron ray, etc. as a binder of the constituent for functional layers is contained, the layer which has various functions through a pattern formation object on a base can be formed in the shape of a pattern by performing hardening processing.

[0057] Moreover, after using the adhesive strength difference of the interface of the exposure section or an unexposed part, and a functional layer after forming a functional layer in the whole surface, for example, sticking adhesive tape, the functional layer on an unexposed part can be removed and patternized by after treatment, such as processing by exfoliation by tearing off adhesive tape, blasting of air, and the solvent. Moreover, an unexposed part and the exposure section do not need to oppose or adhere a functional layer completely, respectively, and can form the pattern from which coating weight differs by the difference in adhesion force.

[0058] Moreover, a functional layer is formed even if it uses vacuum membrane formation means, such as PVD and CVD. If the difference in the adhesive strength of the exposure section or an unexposed part, and a functional layer is used even if also when a laminating is carried out to the whole surface, it can patternize, for example by after treatment, such as exfoliation by adhesive tape, blasting of air, and solvent processing. Moreover, when based on a vacuum membrane formation means, a functional layer may be alternatively formed in the exposure section or an unexposed part using reactivity not only with an approach but the exposure section or the unexposed part which carries out a laminating all over a pattern formation object. As well as what it is and shows the property as a functional layer only by carrying out the stratification on a pattern formation object as a constituent for functional layers, only by the stratification, the property as a functional layer is not shown but a thing to be processed by processing, ultraviolet rays, heat, etc. is also included with drugs after the stratification.

[0059] Next, a component producible using the pattern formation object of this invention is explained.

By [which apply the pattern formation object of this invention is explained. By [which apply the pattern formation object of this invention] having the high definition pattern with which two or more coloring pixels, such as red, green, and blue, were formed, the color filter used for a liquid crystal display etc. can manufacture a high definition color filter, although it is. For example, if the coloring agent content constituent for color filter formation is applied after pattern exposure, since a

coloring agent content constituent will be applied by wettability change of the exposure section only at the exposure section on the photocatalyst content layer formed on the transparence glass substrate, the amount of the coloring agent content constituent used can be decreased. Moreover, since a coloring agent content constituent layer is formed only on a pattern, if a photopolymer constituent is used as a coloring agent content constituent, it is only photo-curing processing after spreading, and it is possible in the color filter of high resolution, without performing development etc.

[0060] Moreover, the pattern formation object of this invention can be used for manufacture of a micro lens. For example, on the photocatalyst content layer by which the laminating was carried out on the transparence base material, it exposes circularly and the circular pattern from which wettability changed is formed. Subsequently, if the constituent for lens formation is dropped on the part where wettability changed, it can get wet only in the exposure section and the contact angle of a drop can be changed breadth and by being dropped further. If it hardens, since the thing of various configurations or a focal distance will be obtained, it is possible to obtain a high definition micro lens.

[0061] Moreover, the metal membrane of a desired pattern can be formed by using the pattern formation object of this invention for the metal membrane formation approach by nonelectrolytic plating. For example, the hydrophilic-property-ized predetermined pattern is formed in the pattern formation object of this invention by optical exposure, after processing the part hydrophilic-property-ized with the pretreatment liquid of chemical plating subsequently, it can be immersed in chemical plating liquid and a pattern can be formed for a desired metal. Since a metaled pattern can be formed according to this approach, without forming a resist pattern, a printed circuit board, an electronic-circuitry component, etc. can be manufactured.

[0062] Moreover, the pattern formation object of this invention can be used for the approach of forming patterns, such as a metal using a vacuum membrane formation technique. For example, by optical exposure, an adhesive big pattern is produced, subsequently a metal component is heated and vapor-deposited under a vacuum, metal components, such as aluminum, are vapor-deposited all over a pattern formation object, and a metaled thin film is formed. Since a difference arises in the bond strength of a metaled thin film in the part in which the pattern was formed, and the part which is not so, the thin film of a pattern-like metal can be formed in a thin film front face by the approach of pressing a binder and exfoliating, the approach of exfoliating with drugs, etc.

[0063] When exfoliating using a binder, if the sheet which applied the binder is removed on it after contacting a thin film front face in the adhesive face of the sheet which applied the binder, by adhesive difference of the part which does not form the pattern formation section and a pattern, thin films other than a pattern formation part exfoliate on it, and can form a metaled pattern in it. According to this approach, a printed circuit board, an electronic-circuitry component, etc. which have a high definition pattern are producible rather than it is possible to form a metaled pattern, without forming the pattern of a resist and it is based on print processes.

[0064] With reference to a drawing, the production approach of the component of this invention is explained below. It is drawing which explains an example of the production approach of the component of this invention to drawing 9, and is drawing explaining a cross section. As the pattern exposure process of drawing 9 (A) is shown in A1, as shown in the pattern formation object 1 which formed the photocatalyst content layer 4 on the base material 2 the exposure 6 according to the pattern of the component which should use and form a photo mask 20, or A2, the laser 21 grade of the wavelength of an ultraviolet-rays region is used for the pattern formation object 1, it draws directly, and the part 13 where wettability differs is formed in the front face on a pattern formation object.

[0065] Subsequently, the functional layer 25 is formed all over a pattern formation object with the membrane formation means 24 which used vacuums, such as spreading using the blade coater [as] 22 shown by B1 or spreading using the spin coater [as] 23 shown in B-2, vacuum evaporation shown by B3, and CVD, at the complete membrane formation process of <u>drawing 9</u> (B). By the exposure section and the unexposed part, adhesive strength is different with the difference in the surface energy which produced the functional layer 25 formed on the pattern formation object by exposure of a pattern formation object.

[0066] Subsequently, at the exfoliation process of <u>drawing 9</u> (C), after sticking the adhesive face of adhesive tape 26, when adhesive strength removes a functional layer from a small part, the functional layer 28 is formed by tearing off from an edge, with the approach of removing the functional layer formed in the unexposed part, the approach of injecting air from the air-injection nozzle 27, or the drugs for exfoliation.

[0067] <u>Drawing 10</u> is drawing explaining other examples of the production approach of the component of this invention, and is drawing explaining a cross section. The functional layer 25 is formed on the pattern formation object 1 by the approach as shown by <u>drawing 10</u> (A) like <u>drawing 9</u>. Subsequently, as <u>drawing 10</u> (B) shows, the base material 29 for component formation is stuck. Subsequently, as shown in <u>drawing 10</u> (C), the component which imprints the functional layer 25 and has the functional layer 28 is formed on the base material 29 for component formation.

[0068] Drawing 11 is drawing explaining other examples of the production approach of the component of this invention, and is drawing explaining a cross section. As drawing 11 (A) shows, the part 13 where exposure 6 according to the pattern of the component which should use and form a photo mask 20 was carried out to the pattern formation object 1 which formed the photocatalyst content layer 4 on the base material 2, and wettability changed to it is formed. Subsequently, as shown in drawing 11 (B), the forming face of the constituent layer of the thermofusion nature of the hot printing object 32 in which the thermofusion nature constituent layer 31 was formed on the sheet 30 is stuck to the exposure side of a pattern formation object. Subsequently, as shown in drawing 11 (C), a hot plate 33 is pressed from the sheet side of the hot printing object 32. Subsequently, as shown in drawing 11 (D), the hot printing object 32 was torn off after cooling, and the pattern 5 as finally shown in drawing 11 (E) was formed. [0069] Drawing 12 is drawing explaining other examples of the production approach of the component of this invention, and is drawing explaining a cross section. As shown in drawing 12 (A), it exposed by having used the photo mask 20 for the pattern formation object 1, and the part 13 where an unexposed part and wettability changed with exposure was formed. As shown in drawing 12 (B), the regurgitation of the ultraviolet-rays hardenability resin constituent 36 is carried out towards a circular pattern from the regurgitation nozzle 35. As shown in drawing 12 (C), the ultraviolet-rays hardenability resin constituent breathed out in the exposure section by the wettability difference of an unexposed part and the exposure section rises by difference of boundary tension. Subsequently, as shown in drawing 12 (D), a micro lens 38 can be formed by irradiating the ultraviolet rays 37 for hardening. [0070]

[Example] Below an example is shown and this invention is explained to it.

Example 1 GURASUKA HPC7002 (Japan Synthetic Rubber) 30g and GURASUKA HPC402H (Japan Synthetic Rubber)10g which is alkyl alkoxysilane were mixed, and it agitated for 5 minutes with churning equipment. Area is this solution 7.5cm by the spin coating method 2 It applied to the base material which consists of glass, and dried for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, and the sodium ion block layer with a thickness of 2 micrometers was formed. Next, GURASUKA HPC7002 (Japan Synthetic Rubber) 15g, GURASUKA HPC402H(Japan Synthetic Rubber)5g, and a titania sol (product made from the Nissan chemistry TA-15) were mixed. This solution was applied on the base material in which the sodium ion block layer was formed, with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the pattern formation object which has a photocatalyst content layer with a thickness of 3 micrometers which the photocatalyst fixed firmly by organopolysiloxane was produced. [0071] It is a xenon lamp to the acquired pattern formation object 6.6 mW/cm2 UV irradiation was performed with the illuminance and aging of a contact angle to water was measured with the contact angle measuring instrument (CAmade from consonance interface science-Z mold). A result is shown in drawing 5. Drawing shows that a contact angle decreases gradually and becomes 10 degrees or less. Moreover, they are 6.6 mW/cm2 with a xenon lamp by carrying out UV irradiation through a grid-like mask. It irradiated with the illuminance for 6 hours, and the pattern with which the wettability of 9

degrees of exposure sections and 102 degrees of non-irradiated sections differs was able to be formed. [0072] On the degreesed aluminum plate with an example 2 thickness of 0.15mm, the 20-% of the

weight dimethylformamide solution of the constituent for primer stratification (Kansai Paint make can coat 90T-25-3094) was applied, it dried for 1 minute in 200 degrees C, and the 3-micrometer primer layer was obtained. The photocatalyst content layer of example 1 publication was formed on this primer layer, and the water-less printing version original edition was obtained. Subsequently, Nd: Using an YAG laser (355nm Lambda Physik Star Line), record energy is 300 mJ/cm2. It carried out and pattern formation was performed. The obtained printing version was attached in the offset press (alpha new ace made from alpha ****), and using the ink for water-less printing (ink tech water loess S indigo blue made from a THE ink tech), when printed to coat paper by 5000 print speeds/o'clock, the good printed matter of 20,000 sheets was obtained. Moreover, it replaced with laser and the printed matter with a good place which printed similarly except for the point exposed with the xenon lamp in 175 lines / inch through the gradation negative film which has 2 to 98% of halftone dot was obtained. [0073] GURASUKA HPC7002(Japan Synthetic Rubber) 3g which is an example 3 silica sol, and HPC402H(Japan Synthetic Rubber)1g which is alkyl alkoxysilane were mixed, and it stirred for 5 minutes. Area is this solution 7.5cm by the spin coating method 2 It applied to the glass base material and the sodium ion block layer of 2 micrometers of thickness was formed. [0074] Next, isopropyl alcohol 3g, silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 0.75g,

[0074] Next, isopropyl alcohol 3g, silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 0.75g, alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make GURASUKA HPC402H) 0.25g, and fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g were mixed. It stirred holding the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. Then, 2g added and titanium oxide (Ishihara Sangyo make 10 % of the weight of liquid ST-K01:solid content concentration for titanium oxide spreading) was stirred for 30 more minutes.

[0075] It applied to the base material in which the sodium block layer which produced these dispersion liquid previously was formed, with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst formed the photocatalyst content layer of 3 micrometers of thickness firmly fixed by organopolysiloxane. It was Ra=2nm when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method. Moreover, a grid-like mask is minded and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 UV irradiation is performed for 2 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and notane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 4.

[0076] The sodium ion block layer was produced by the same approach as example 4 example 3, and then 2g addition mixing of isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 0.4g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyll-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g, and the titanium oxide (liquid ST-K01 for Ishihara Sangyo titanium-oxide spreading: 10 % of the weight of solid content concentration) was carried out. It stirred keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. These dispersion liquid were applied on the base material which formed the sodium ion block layer with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content layer with a thickness of 3 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the ORGANO siloxane was able to be formed. It was Ra=2nm when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method like the example 3. Moreover, a gridlike mask is minded on a photocatalyst content layer, and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mw/cm2 UV irradiation is performed for 2 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 4.

[0077] On an example 5 polycarbonate base material, a photocatalyst content layer with a thickness of 0.3 micrometers is formed with a spin coat like [an example 4] a publication, the chart mask of 50 lp/mm resolution is minded on a photocatalyst content layer, and it is a high pressure mercury vapor

lamp 70mW/cm 2 UV irradiation was performed for 2 minutes with the illuminance. When surface tension trickled known various liquids on the obtained photocatalyst content layer, the contact angle was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) and it asked for critical surface tension by Zisman plot, the critical surface tension of an unexposed part was 72.3 mN/m in 14.6 mN/m and the exposure section. Subsequently, water-less lithographic ink (ink tech water loess S indigo blue made from a THE ink tech) was completely applied on the exposed photocatalyst content layer using RI circuit tester (RI-2 made from an Ishikawa island industrial machine mold). As shown in drawing 6, ink crawled the unexposed part by oil repellency, it was alternatively applied only to the exposure section, and the pattern 18 of the shape of a 50 lp(s)/mm indigo stripe was obtained through the photocatalyst layer 4 on the base material 2 of a transparent polycarbonate.

[0078] GURASUKA HPC7002(Japan Synthetic Rubber) 3g which is an example 6 silica sol, and HPC402H(Japan Synthetic Rubber)1g which is alkyl alkoxysilane were mixed, and it stirred for 5 minutes. This solution was applied on the degreased aluminum plate with a thickness of 0.15mm with the spin coating method, and the primer layer of 2 micrometers of thickness was obtained. Subsequently, the example 3 and the photocatalyst content layer given in four were formed on this primer layer, and the water-less printing version original edition was obtained. Subsequently, Nd: Using an YAG laser (355nm Lambda Physik Star Line), record energy is 200 mJ/cm2. It carried out and pattern formation was performed. The obtained printing version was attached in the offset-printing radical (alpha new ace made from alpha ****), and using the ink for water-less printing (ink tech water loess S indigo blue made from a THE ink tech), when printed to coat paper by 5000 print speeds/o'clock, the good printed matter of 20,000 sheets was obtained. Moreover, it replaces with laser, the gradation negative pattern which has 2 to 98% of halftone dot in 175 lines / inch is minded, and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 The printed matter with a good place which performed UV irradiation for 2 minutes with the illuminance, and evaluated the printing property similarly was obtained. [0079] The sodium ion block layer was produced by the same approach as example 7 example 3, and then isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 2.2g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g, and 0.2g (Ishihara Sangyo ST-21 mean particle diameter of 20nm) of titanium oxide powder were mixed. It stirred keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. These dispersion liquid were applied on the base material which formed the sodium ion block layer with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content layer with a thickness of 3 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the ORGANO siloxane was able to be formed. It was Ra=4nm when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method. Moreover, a grid-like mask is minded on a photocatalyst content layer, and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 UV irradiation is performed for 5 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 4.

[0080] The protection-from-light layer whose magnitude is 150x300 micrometers minds [with a thickness of 0.3 micrometers produced by the approach of a publication in the example 8 example 7 / photocatalyst content] the mask arranged at intervals of 30 micrometers, and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 UV irradiation was performed for 5 minutes with the illuminance. When surface tension trickled known various liquids on the obtained photocatalyst content layer, the contact angle was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) and it asked for critical boundary tension by Zisman plot, the critical surface tension of an unexposed part was 73.3 mN/m in 15.4 mN/m and the exposure section. Subsequently, carbon black (Mitsubishi Chemical make #950) 4g, polyvinyl alcohol (Gosenol made from Japanese synthetic chemistry AH-26) 0.7g, and 95.3g of water were mixed, the heating dissolution

was carried out, centrifugal separation was carried out by 12000rpm, it filtered with the 1-micrometer glass filter, and the protection-from-light nature constituent was obtained.

[0081] It was 37.5 mN/m when the surface tension of the obtained protection-from-light nature constituent was measured with the surface tension balance (PD-Z mold made from consonance interface science). This was completely applied on the exposed photocatalyst layer by the blade coating machine by part for 0.6m/in 40 micrometers of blade gaps, and rate. As shown in drawing 7, the unexposed part crawled the protection-from-light nature constituent, it was alternatively applied only to the exposure section, and the grid-like protection-from-light nature pattern 19 was obtained through the photocatalyst layer 4 by heating for 30 minutes at 100 degrees C on the base material 2 which consists of glass. [0082] The sodium ion block layer was produced by the same approach as example 9 example 3, and then isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 2.2g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g, and 0.2g (Ishihara Sangyo ST-21 mean particle diameter of 20nm) of titanium oxide powder were mixed. It agitated keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. These dispersion liquid were applied on the base which formed the sodium ion block layer with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content layer with a thickness of 3 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the ORGANO siloxane was able to be formed. It was Ra=4nm when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method like the example 1. Moreover, a grid-like mask is minded on a photocatalyst content layer, and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 UV irradiation is performed for 5 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 4.

[0083] The sodium ion block layer was formed on the glass base material by the same approach as example 10 example 3. Subsequently, the photocatalyst content layer was formed by the same approach as an example 9, and it exposed by the same approach as an example 9. X-ray-photoelectron-spectroscopy equipment (V. G.SientificESCALAB220-I-XL) performed elemental analysis for an unexposed part and the exposure section. The background correction of challis and relative sensitivity coefficient amendment of SUKOFIRUDO perform quantum count, and the obtained result is shown in Table 1 by the relative value by the weight at the time of setting Si to 100. [0084]

[Table 1]]				
	Si	С	0	Τi	F
未露光部	100	98	179	2 1	4 0
露光部	100	2 1	220	20	0

[0085] By exposure, the rate of carbon and the amount of fluorines decreases, it is shown that the rate of oxygen increases, and if it takes into consideration that the contact angle over water is decreasing from the result of an example 9, organic radicals combined with the silicon atom, such as a methyl group and a fluoro alkyl group, will be considered to have permuted by oxygen content radicals, such as a hydroxyl group, as a result of exposure.

[0086] The sodium ion block layer was produced by the same approach as example 11 example 3, and then isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 0.4g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.75g, and 2g (liquid ST-K01 for Ishihara Sangyo titanium-oxide spreading: 10 % of the weight of solid content concentration) of titanium oxide were mixed. It stirred keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 60 minutes. These dispersion liquid were applied on the base which formed the sodium ion block layer with the spin

coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content layer with a thickness of 3 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the ORGANO siloxane was able to be formed. Moreover, a grid-like mask is minded on a photocatalyst content layer, and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 UV irradiation is performed for 10 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 4. [0087] By the same approach as example 12 example 4, the photocatalyst content layer with a thickness of 0.3 micrometers was formed. UV irradiation was performed for the high pressure mercury vapor lamp for 2 minutes with the illuminance of 70 mW/cm2 through the mask which has a protection-from-light layer with a pitch of 100 micrometers. When the photopolymer constituent for coloring pixel formation of a color filter was dropped with the dispenser (EFD company make 1500XL), it got wet in the exposure section and breadth and a pixel were able to be formed.

[0088] Example 13 isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 0.3g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.45g, and 2g (Ishihara Sangyo make 10 % of the weight of liquid ST-K01:solid content concentration for titanium oxide spreading) of titanium oxide were mixed. It stirred keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. These dispersion liquid were applied on the aluminum base material with a thickness of 0.3mm with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C. hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content layer with a thickness of 0.5 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the ORGANO siloxane was formed. Where the acquired pattern formation object is heated to temperature various in a hot-platen top, from an ultrahigh pressure mercury lamp (USHIO make UXM-3500, ML-40D mold lamp house) As shown in Table 2, the result of having removed the heat ray, having irradiated only 241nm - 271nm ultraviolet radiation for 300 seconds by the reinforcement of 8.1 mW/cm2, and having measured the contact angle over water with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) It is shown that a photocatalysis is promoted by heating. [0089]

[Table 2]			
[1.00.0]	蘇光 前	露光後	
25℃	1 3 0°	118°	
60℃	1 3 0°	40°	
100℃	1 3 0°	5°以下	

[0090] By the same approach as example 14 example 3, the photocatalyst content layer was formed on 10cm long and 10cm wide quartz glass. By 150micrometerx300micrometer, on a pattern formation object, the magnitude of the light transmission section prepares adhesion and a 100-micrometer gap, and arranges the photo mask of the negative mold arranged at interval of 30 micrometers. With a high pressure mercury vapor lamp It is 320nm - 390nm ultraviolet radiation 70 mW/cm2 After irradiating for 2 minutes with an illuminance, the contact angle over water is measured with a contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science), and a result is shown in Table 3. [0091]

[Table 3]

Unexposed part Exposure section What was stuck 113 " 97 degrees or less What prepared the 100-micrometer gap 113 degrees 5 degrees or less [0092] When it exposed similarly where air is sprayed on the exposure side of a pattern formation object while preparing the 100-micrometer gap like example 15 example 14, as for the exposure section, the contact angle of water became 5 degrees or less in 70 seconds.

[0093] The primer layer and the photocatalyst content layer were formed like the example 10 on 10

example 16cm long, 10cm wide, and a glass base material with a thickness of 0.1cm. The photo mask which formed the protection-from-light section length and whose width are 100 micrometers at intervals of 20 micrometers is minded, and it is 320nm - 390nm ultraviolet radiation 70mW/cm from a high pressure mercury vapor lamp 2 It irradiated for 7 minutes with the illuminance. Subsequently, they are the following presentations as a thermofusion nature ink layer on polyester film with a thickness of 10 micrometers. Carbon black (product made from the Mitsubishi Chemical industry #25) 20 weight sections Ethylene-vinylacetate copolymer (product made from Mitsui DEYUPOMPORIKEMIKARU) 10 weight section Carnauba wax Ten weight sections Paraffin wax (NIPPON SEIRO make HNP-11) After making it stick on the photocatalyst content layer which carried out pattern exposure of the ink ribbon in which the thermofusion nature ink constituent layer which consists of the 60 weight section was formed and heating at 90 degrees C, the include angle of 70 degrees tore off the ink ribbon by 150mm/second in rate. Ink did not adhere to the unexposed part of a pattern formation object, but ink was imprinted by only the exposure section, and the pattern of protection-from-light nature was able to be formed.

[0094] The pattern formation object which formed the primer layer and the photocatalyst content layer like the example 10 on 10 example 17cm long, 10cm wide, and a glass base material with a thickness of 0.1cm was produced. The photo mask which prepared the same spacing as line breadth in the acquired pattern formation object, and formed the line with a width of face of 5 micrometers in it is minded, and it is 320-390nm ultraviolet radiation from a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 It irradiated for 7 minutes with the illuminance. Subsequently, after being immersed rocking the pattern formation object which carried out the optical exposure for 20 seconds in 25 degrees C in the liquid of the concentration of 12.5 ml/l which diluted the SENSHITAIZA liquid for chemical plating (S-10X for glass ceramics made from the Kamimura industry) After being immersed rocking for 20 seconds in 25 degrees C in the liquid of the concentration of 12.5 ml/l which diluted reduction catalyst grant liquid (palladium colloidal catalyst made from Kamimura industry A-10X) after rinsing By carrying out rocking immersion processing for 1 hour, the nickel layer of 0.5 micrometers of thickness was able to be formed in 80-degree C non-electrolyzed nickel-plating liquid (NIMUDEN LPX made from the Kamimura industry) at the exposure section.

[0095] Furthermore, it was immersed in the 90-degree C non-electrolyzed golden plating bath (ELGB511 made from the Kamimura industry), rocking for 5 minutes, the gold layer with a thickness of 0.1 micrometers was formed on the nickel pattern, and it was immersed, rocking for 1 hour to the 60 more-degree C ** plating bath (product made from the Kamimura industry GOBEL2M) golden [non-electrolyzed] with thickness, and gold of 2 micrometers of thickness was formed.

[0096] On 10 example 18cm long, 10cm wide, and a quartz-glass base material with a thickness of 0.1cm, the spin coat of the same constituent as an example 4 was carried out, and the photocatalyst layer of 0.4 micrometers of thickness was formed. Subsequently, the photo mask in which the pattern of the rectangle whose opening is 23micrometerx12micrometer was formed is minded, and they are 70 mW/cm2 by the mercury lamp. It exposed for 90 seconds with the illuminance, and the transparence base material with which the pattern of the high rectangle of surface energy was formed on the photocatalyst content layer was obtained.

[0097] Subsequently, vacuum deposition of the thin film of the perylene system pigment which has the chemical structure type of the following [degree of vacuum 1x10-5Torr and a rate with an evaporation rate of 1nm //second] on the whole surface of the obtained transparence base material was carried out. Subsequently, when the acetone washed the front face of a thin film, by the adhesive difference between the exposure section and an unexposed part, the vacuum evaporation of film exfoliated and only the unexposed part was able to form the pattern of the rectangle of the red pigments of a 23micrometerx12micrometer rectangle.

[0098]

[Formula 4]

[0099] On the polyimide film with an example 19 thickness of 100 micrometers, the spin coat of the same constituent as an example 4 was carried out, and the photocatalyst content layer of 0.4 micrometers of thickness was formed. The negative photomask which has the circuit pattern drawn by width of face of 50 micrometers is minded, and they are 70 mW/cm2 by the mercury lamp. It exposed for 90 seconds with the illuminance, and the transparence base material with which the high part of surface energy was formed on the photocatalyst content layer was obtained.

[0100] Subsequently, vacuum deposition of the aluminum was carried out all over the obtained transparence base material at degree of vacuum 1x10-5Torr and a rate with an evaporation rate of 4nm [/second]. Subsequently, when cellophane adhesive tape (Sekisui JIS Z 1522) tore off the front face of an aluminum thin film by 300mm/second in rate 135 degrees, by the adhesive difference in the aluminum thin film of the exposure section and an unexposed part, only in the unexposed part, the vacuum evaporation film exfoliated by the adhesive difference between the aluminum thin film of the exposure section and an unexposed part, and a transparence base material, and the circuit pattern with which the circuit of width of face of 50 micrometers and the width of face of 0.1 micrometers of thickness was formed was able to be obtained.

[0101] On example 20 quartz glass, the spin coat of the same constituent as an example 4 was carried out, and the photocatalyst content layer of 0.3 micrometers of thickness was formed. A mask with an opening diameter of 5mm is minded on a photocatalyst content layer, and they are 70 mW/cm2 by the mercury lamp. UV irradiation was performed for 2 minutes with the illuminance.

[0102] When surface tension trickled known various liquids on the obtained photocatalyst content layer, the contact angle was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) and it asked for critical surface tension by Zisman plot, the critical boundary tension of an unexposed part was 72.3 mN/m in 14.6 mN/m and the exposure section. Subsequently, the constituent which mixed the ultraviolet curing mold monomer (beam set 770 made from Arakawa industry) 100 weight section and the hardening initiator (IRUGA cure 1700 made from tiba speciality KEMIKARUZU) 5 weight section was produced.

[0103] It was 35 mN/m when the surface tension of the obtained ultraviolet curing mold monomer constituent was measured with the surface tension balance (PD-Z mold made from consonance interface science). Moreover, when viscosity was measured with the viscometer (Chichibu Onoda Cement make CJV5000), they were 4.3mPa and a second. This ultraviolet curing mold monomer was completely applied with the spin coat on the photocatalyst content layer [finishing / exposure]. The unexposed part repelled the ultraviolet curing mold monomer constituent, and was alternatively applied only to the exposure section. Subsequently, they are 70 mW/cm2 by the high pressure mercury vapor lamp. When UV irradiation was carried out for 3 minutes with the illuminance, the circular pattern with a diameter [of the resin hardened by ultraviolet rays] of 5mm was obtained.

[0104] It is the thermal plate Pearl with the original edition for offset printing of example of comparison 1 marketing. A property is evaluated like an example 3 using dry (product made from Presstek), and the result is shown in Table 4.

[0105] It is the water-less offset version with the original edition for offset printing of example of comparison 2 marketing. A property is evaluated like an example 3 using HGII (Toray Industries make), and the result is shown in Table 4.

[0106] Except for the point of having not used an example of comparison 3 fluoro alkyl silane, a photocatalyst content layer is formed by the same approach as an example 4, the property of a photocatalyst content layer is evaluated like an example 4, and the result is shown in Table 4. [0107] The sodium ion block layer was produced by the same approach as example of comparison 4

example 3, and then isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 2.2g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g, and 0.2g (Ishihara Sangyo ST-41 mean particle diameter of 50nm) of titanium oxide powder were mixed. It stirred keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. These dispersion liquid were applied on the base which formed the sodium ion block layer with the spin coating method. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content layer with a thickness of 3 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the ORGANO siloxane was able to be formed. It was Ra=30m when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method like the example 1. Moreover, UV irradiation is performed for a high pressure mercury vapor lamp for 5 minutes with the illuminance of 70 mW/cm2 through a grid-like mask on a photocatalyst content layer, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 4.

[0108]

[Table 4]

The exposure section An unexposed part Water N-octane Water The n-octane example 3 5 degrees or less 5 degrees or less 113 degrees The 16-degree example 4 5 degrees or less 5 degrees or less 107 degrees The 47-degree example 7 5 degrees or less 5 degrees or less 105 degrees The 40-degree example 9 5 degrees or less 5 degrees or less 100 degrees Less than [30 degree example 11 5 degree] 5 degrees or less 151 degrees The example 1 of 77-degree comparison 84 degrees Less than [5 degree] 105 degrees Example 2 of 11-degree comparison 104-degree5 " Example 3 of a 116-degree13" comparison 5 degrees or less 5 degrees or less 86 degrees Example 4 of 10-degree comparison 10 degree 10" 105 degrees 26 degrees [0109] On the degreased aluminum plate with an example 21 thickness of 0.15mm, the 20-% of the weight dimethylformamide solution of the constituent for primer stratification (Kansai Paint make can coat 90T-25-3094) was applied, it dried for 1 minute in 200 degrees C, and the 3-micrometer primer layer was obtained. Subsequently, isopropyl alcohol 3g, organosilane (Toshiba Silicone TSL8113) 4.2g, and 0.2g (Ishihara Sangyo ST-01 mean particle diameter of 7nm) of titanium oxide powder were mixed. It stirred keeping the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 60 minutes. These dispersion liquid were applied on the base which formed the primer layer with the spin coating method. By drying this for 5 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and film formation was performed. Subsequently, it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mW/cm2 UV irradiation is performed for 10 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 5.

[0110] [Table 5]

Table 5]	前後照	照射後
水	7 2°	0°
n -オクタン	5°以下	5°以下

[0111] Moreover, it exposed with the above-mentioned mercury lamp through gradation POJIMASUKU which has 2 to 98% of halftone dot in 175 lines / inch in this lithography version original edition with water, and the pattern was formed. Subsequently, the obtained printing version was attached in the offset press (alpha new ace made from alpha ****), and when it printed to coat paper by 5000 print speeds/o'clock using printing ink (ray cross red made from a THE ink tech), and dampening water (the 20 times many Nikken Chemicals clean etching solution [as this] water dilution), the good printed matter of 20,000 sheets was obtained.

[0112] 2.7g of the example 22 tetra-ethoxy silane (OC2H5) Si 4, ethanol 38.7g, and 4.5g of 2-N hydrochloric acids were mixed, and it agitated for 10 minutes. With the spin coating method, this solution was applied to the base material, and was dried for 30 minutes at the temperature of 80 degrees C, and the sodium ion block layer with a thickness of 0.2 micrometers was formed. Tetrapod ethoxy silane Si(OC2H5)4 0.62g, titania sol (product made from Nissan chemistry TA-15) 0.96g, ethanol 26.89g, and 0.32g of pure water were mixed, and it agitated for 10 minutes. These dispersion liquid were applied on the base material in which the sodium ion block layer was formed, with the spin coating method. By drying this for 30 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced, it is high surface energy, the photocatalyst content constituent layer with a thickness of 0.2 micrometers by which the photocatalyst was firmly fixed in the silica was produced, and it considered as the sample 1. Next, the solution of 5% of the weight of concentration which dissolved olive oil in the cyclohexanone was applied so that coverage might serve as 1 g/m2 on the photocatalyst content constituent layer of a sample 1 with a spin coating method, and it was dried for 10 minutes at the temperature of 80 degrees C, the organic layer of low surface energy was produced, and it considered as the sample 2.

[0113] It is a mercury-vapor lamp to the sample 1 and sample 2 which were obtained 230 mW/cm2 UV irradiation was performed for 5 minutes with the illuminance, and the contact angle over water was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science). A result is shown in Table 6. It turned out that decomposition removal is carried out by photocatalyst operation and the organic layer of a sample 2 returns to the condition of the sample 1 before spreading of the organic substance, and hardly changed to wettability before and after the optical exposure about the sample 1 in which the layer which has a hydrophilic property was formed. [0114]

[Table 6] 照射前 照射後 試料1 8° 7° 試料2 47° 7°

[0115] Moreover, on the sample 1 front face, it heated after spreading by the spin coater by 0.2 micrometers in thickness, the 2 % of the weight (product made from Japanese synthetic chemistry Gosenol AH-26) water solution of polyvinyl alcohol was heated for 45 minutes at 80 degrees C, and film formation was performed. Subsequently, they are 230 mW/cm2 by the mercury-vapor lamp. When UV irradiation was performed for 8 minutes with the illuminance and the contact angle of water was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science), it was 62 degrees before exposure and after exposure was 5 degrees or less. [0116] The solution of 5% of the weight of concentration which dissolved 94.99 % of the weight (degree of polymerization 700) of example 23 both-ends hydroxyl-group poly dimethylsiloxane, 5 % of the weight of methyltriacetoxysilane, and 0.01 % of the weight of dibutyl tin dilauryl rates in Isopar E (exon company make) was applied so that it might become 0.2 micrometers of thickness on the sample 1 given in an example 22 with a spin coating method, at the temperature of 100 degrees C, it dried for 10 minutes and film formation was carried out. Subsequently, they are 50 mW/cm2 with a mercury-vapor lamp. When irradiated for 1 minute with the illuminance, it was made the contact angle of water and wettability changed from 130 degrees to 5 degrees or less.

[0117] On the degreased aluminum plate with a thickness of 0.15mm, the 20-% of the weight dimethylformamide solution of the constituent for primer stratification (Kansai Paint make can coat 90T-25-3094) was applied, it dried for 1 minute in 200 degrees C, and the 3-micrometer primer layer was obtained. Subsequently, the matter layer from which the photocatalyst content layer of example 22 publication and wettability change was formed on this primer layer, and the water-less printing version original edition was obtained.

[0118] Subsequently, Nd: Using an YAG laser (355nm Lambda Physik Star Line), record energy is 200

mJ/cm2. It carried out and pattern formation was performed. The obtained printing version was attached in the offset press (alpha new ace made from alpha ****), and using the ink for water-less printing (ink tech water loess S yellow made from a THE ink tech), when printed to coat paper by 5000 print speeds/o'clock, the good printed matter of 20,000 sheets was obtained.

[0119] The same sodium block layer as an example 22 was formed on 10 example 24cm long, 10cm wide, and a soda lime glass base material with a thickness of 0.1cm. On the obtained layer, the solution which mixed tetra-ethoxy titanium (Ti4 (OC2H5)) 1g, ethanol 9g, and 0.1g of hydrochloric acids was applied by spin coating. Subsequently, heating for 10 minutes was performed at 150 degrees C, and the amorphism titania layer with a thickness of 0.1 micrometers was formed. Heating for 10 minutes was performed at 400 degrees C, and the phase change of the amorphism titania layer was carried out to the anatase mold titania layer.

[0120] Subsequently, the layer from which the same wettability as an example 23 changes is formed on a titania layer, the chart mask of 50 lp/mm resolution is minded, and they are 50 mW/cm2 with a mercury-vapor lamp. It irradiated for 2 minutes with the illuminance. Subsequently, the ink for waterless printing (ink tech water loess S yellow made from a THE ink tech) was completely applied on the acquired exposed pattern formation object using RI circuit tester (RI-2 made from an Ishikawa island industrial machine mold). Consequently, the unexposed part crawled ink by oil repellency, and the pattern of ****** alternatively applied only to the exposure section was obtained.

[0121] The glass base material which has a sodium ion block layer by the same approach as example 25 example 1 was produced. 0.14g (product made from a Japanese surfactant industry BL-2) of next, surfactants -- tetra--- ethoxy silane Si(OC2H5)4 0.62g, titania sol (product made from Nissan chemistry TA-15) 0.96g, ethanol 26.89g, and 0.32g of water were mixed, and it stirred for 10 minutes. These dispersion liquid were applied with the spin coating method on the base material which has a sodium ion block layer with a thickness of 0.2 micrometers. Subsequently, by drying for 30 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst content constituent layer with a thickness of 0.2 micrometers by which the photocatalyst and the surfactant were firmly fixed in the silica was produced. To the obtained sample, it is a xenon lamp 3 mW/cm2 UV irradiation was performed with the illuminance and aging of a contact angle to water was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science). A result is shown in drawing 8. It was checked that the contact angle which was 63 degrees before the exposure decreases with irradiation time, and falls from drawing to 6 degrees in about 80 minutes.

[0122] GURASUKA HPC7002(Japan Synthetic Rubber) 3g which is an example 26 silica sol, and HPC402H(Japan Synthetic Rubber)1g which is alkyl alkoxysilane were mixed, and it stirred for 5 minutes. This solution was applied to the base material with a thickness of 0.15mm made from aluminum with the spin coating method, and the primer layer of 2 micrometers of thickness was formed.

[0123] Subsequently, the photocatalyst content layer of example 23 publication was formed on the primer layer, and the printing version original edition was obtained. It exposed with the abovementioned xenon lamp through the gradation positive film which has 2 to 98% of halftone dot in 175 lines / inch by having used the obtained printing version original edition as the lithography version original edition with water, and the pattern was formed. Subsequently, the obtained printing version was attached in the offset press (alpha new ace made from alpha ****), and using the ink for offset printing (ray cross red made from a THE ink tech), and dampening water, when printed to coat paper by 5000 print speeds/o'clock, the good printed matter of 20,000 sheets was obtained.

[0124] On the transparence base material made from example 27 quartz glass, the photocatalyst content layer of 0.4 micrometers of thickness was formed for the same constituent as an example 4 by spin coating. Subsequently, the mask which has a circular pattern with an opening diameter of 9mm is minded, and they are 70 mW/cm2 by the mercury-vapor lamp. It exposed for 90 seconds with the illuminance, and the transparence base material with which the wettability high circular pattern was given to the front face was obtained.

[0125] 1000g (product made from the Arakawa industry AQ-7) of water-soluble ultraviolet-rays hardenability ester acrylate resin, 50g (IRUGA cure 184 made from tiba speciality KEMIKARUZU) of hardening initiators, and 25g of water were mixed, and it stirred for 3 minutes. 30microl was dropped at the core of a circular pattern that the wettability formed on the transparence base material in the micro syringe differs the obtained mixed liquor. Subsequently, they are 70 mW/cm2 by the mercury-vapor lamp. It irradiated for 10 seconds with the illuminance, and the lens with a diameter [of 9mm] and a focal distance of 45mm was produced.

[0126] On the transparence base material made from example 28 quartz glass, the photocatalyst content layer of 0.4 micrometers of thickness was formed for the same constituent as an example 4 by spin coating. Subsequently, the mask which has a circular pattern with an opening diameter of 1mm is minded, and they are 70 mW/cm2 by the mercury-vapor lamp. It exposed for 90 seconds with the illuminance, and the transparence base material with which the wettability high circular pattern was given to the front face was obtained.

[0127] 1000g (product made from the Arakawa industry AQ-7) of water-soluble ultraviolet-rays hardenability ester acrylate resin, 50g (IRUGA cure 184 made from tiba speciality KEMIKARUZU) of hardening initiators, and 125g of water were mixed, and it stirred for 3 minutes. When the obtained mixed liquor was applied by the thickness of 20 micrometers of thickness on the circular pattern from which the wettability formed on the transparence base material differs by spin coating, mixed liquor adhered only to the circular part. Subsequently, they are 70 mW/cm2 by the mercury-vapor lamp. It irradiated for 3 seconds with the illuminance, and the lens with a diameter [of 1mm] and a focal distance of 2.5mm was produced.

[0128] The 20 % of the weight (primer coating for Kansai Paint metals can coat 90T-25-3094) dimethylformamide solution of primers was applied, the degreased aluminum plate with an example 29 thickness of 0.23mm was dried for 1 minute at 200 degrees C, and the 3-micrometer primer layer was formed. On this primer layer, subsequently, both-ends OH denaturation poly dimethylsiloxane (product made from Shin-etsu chemistry X-22-160AS functional-group equivalent 112) 9g, 1g (coronate L made from poly isocyanate Japan polyurethane) of cross linking agents, The constituent which consists of 0.05g [of dilauryl acid butyl tin], 1g [of titanium oxide powder] (Ishihara Sangyo ST-01 particle size of 7nm), and 1,4-dioxane 5g and isopropanol 5g was applied, it dried for 2 minutes at 120 degrees C, the photocatalyst content layer with a thickness of 1 micrometer was formed, and the printing version original edition was obtained. It was Ra=2nm when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method.

[0129] Subsequently, it is a 248nm excimer laser 200 mJ/cm2 It irradiated by reinforcement, the pattern was formed and the photocatalysis was caused. The wettability difference was able to be checked when the contact angle over water and n-octane was measured in this exposure section with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science). The measurement result is shown in Table 7.

[0130] The printing version produced in the example 30 example 29 was attached in the offset press (Komori Sprint 4 color machine), and the printed matter with a good place which printed to coat paper using printing ink (Dainippon Ink & Chemicals DORAIO color indigo ink) was obtained.

[0131] By the same approach as example 31 example 29, a primer layer is formed on an aluminum substrate with a thickness of 0.23mm. Subsequently On this primer layer, both-ends OH denaturation poly dimethylsiloxane (X-22made from Shin-etsu chemistry-160AS) 8g, Poly dimethylsiloxane (product made from Shin-etsu chemistry KF96) 1g, 1g (coronate L made from poly isocyanate Japan polyurethane) of cross linking agents, The constituent which consists of 0.05g [of JIRAURIN acid dibutyl tin], 1g [of titanium oxide powder] (Ishihara Sangyo ST-01 particle size of 7nm), and toluene 5g and isopropanol 5g was applied, it dried for 2 minutes at 150 degrees C, the photocatalyst content layer with a thickness of 1 micrometer was formed, and the printing version original edition was obtained. Ra was 2nm when the average of roughness height of the front face of the obtained photocatalyst content layer was measured with the tracer method.

[0132] Subsequently, it is a 248nm excimer laser 200 mJ/cm2 It irradiated by reinforcement, the pattern

was formed and the photocatalysis was caused. The wettability difference was able to be checked when the contact angle over the water and n-octane of the optical exposure section was measured with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science). The measurement result is shown in Table 7. Moreover, like the example 30, the printing version was attached in the offset press (Komori Sprint 4 color machine), and the printed matter with a good place which printed to coat paper using printing ink (Dainippon Ink & Chemicals DORAIO color indigo ink) was obtained.

[0133] Example 32 silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 3g and alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make HPC402H) 1g were mixed, and it agitated for 5 minutes. Area is this solution 7.5cm by the spin coating method 2 It applied to the glass base material and the sodium ion block layer of 2 micrometers of thickness was formed. Next, isopropyl alcohol 3g, silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 0.75g, alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make GURASUKA HPC402H) 0.25g, and fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g were mixed. It agitated holding the obtained dispersion liquid at 100 degrees C for 20 minutes. Then, 2g added and titanium oxide (Ishihara Sangyo make 10 % of the weight of liquid ST-K01:solid content concentration for titanium oxide spreading) was agitated for 30 more minutes. It applied with the spin coating method on the base material in which the sodium block layer which produced these dispersion liquid previously was formed. By drying this for 10 minutes at the temperature of 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced and the photocatalyst formed the photocatalyst content layer of 3 micrometers of thickness firmly fixed by organopolysiloxane.

[0134] Subsequently, the dispersion liquid which mixed both-ends OH denaturation poly dimethylsiloxane (X-22made from Shin-etsu chemistry-160AS) 1g, silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 2g, and alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make HPC402H) 1g, and were stirred for 5 minutes on the photocatalyst content layer were applied, this was dried for 20 minutes at the temperature of 150 degrees C, and the pattern formation object whose desiccation thickness is 0.5 micrometers was acquired. It was Ra=2nm when the average of roughness height of the front face of the acquired pattern formation object was measured with the tracer method. Subsequently, it is a 365nm YAG laser 200 mJ/cm2 It irradiated by reinforcement, the pattern was formed and the photocatalysis was caused. The contact angle over the water and n-octane of the optical exposure section is measured with a contact angle measuring instrument (CAmade from consonance interface science-Z mold), and a measurement result is shown in Table 7. Moreover, like the example 27, the original edition for printing was attached in the offset press (Komori Sprint 4 color machine), and the printed matter with a good place which printed to coat paper using printing ink (Dainippon Ink & Chemicals DORAIO color indigo ink) was obtained.

[0135] By the same approach as example 33 example 29, on an aluminum substrate with a thickness of 0.23mm A primer layer is formed. On this primer layer Addition reaction mold poly dimethylsiloxane (30% of KM-768 made from Shin-etsu chemistry active principles) 0.76g of an emulsion mold, 1.34g [of water] and titanium oxide sol (Ishihara Sangyo STS-01 particle size of 7nm) 1g, 0.008g (PM-6A) of catalysts for addition reaction molds, and 0.012g (PM-6B) of catalysts for addition reaction molds were mixed, it dried for 1 minute at 160 degrees C after spreading, and the photocatalyst content layer with a thickness of 1 micrometer was obtained. Moreover, a mask is stuck and it is a high pressure mercury vapor lamp 70 mw/cm2 After performing UV irradiation for 10 minutes with an illuminance and carrying out a photocatalysis, the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 7.

[0136] The 20 % of the weight (primer coating for Kansai Paint metals can coat 90T-25-3094) dimethylformamide solution of primers was applied on the degreased aluminum plate with an example 34 thickness of 0.23mm, it dried for 1 minute at 200 degrees C, and the 3-micrometer primer layer was formed. Silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 3g and alkyl alkoxysilane (Japan

Synthetic Rubber make HPC402H) 1g were mixed, and it stirred for 5 minutes with the agitator. This solution was applied by the blade coating machine on the primer layer formed previously, and desiccation was performed for 10 minutes at 100 degrees C.

[0137] Next, isopropyl alcohol 3g, silica sol (12% of Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002 solid content) 0.75g, alkyl alkoxysilane (50% of Japan Synthetic Rubber HPC402H solid content) 0.25g. fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g, and dimethoxy dimethylsilane (Toshiba Silicone TSL8112) 0.15g were mixed. It ****(ed) keeping this solution at 100 degrees C for 20 minutes. Then, 2g (Ishihara Sangyo ST-K01: 10% of solid content concentration) of titanium oxide spreading solutions was added, it stirred for 30 more minutes and the obtained dispersion liquid were applied by spin coating. Subsequently, by drying for 10 minutes at 150 degrees C, hydrolysis and a polycondensation reaction were advanced, the layer of 3 micrometers of thickness by which the photocatalyst was firmly fixed by organopolysiloxane was formed, and the pattern formation object was acquired. The dimethylsiloxane unit in the formed layer was 40%. Moreover, when the acquired pattern formation object was measured with the tracer method, surface roughness Ra was 2nm. [0138] Subsequently, a grid-like mask is pattern formation minded [this] and they are 70 mW/cm2 with a high pressure mercury vapor lamp. UV irradiation is performed for 5 minutes with an illuminance, and the result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 1. Moreover, the pattern formation object in which the pattern was formed was attached in the offset press (Komori Sprint 4 color machine), and the printed matter with a good place which printed to coat paper using water-less printing ink (Dainippon Ink & Chemicals DORAIO color indigo ink) was obtained. [0139] To the pattern formation object produced by the same approach as example 35 example 34, it is a 355nm YAG laser 200 mJ/cm2 It irradiated in the shape of a pattern by reinforcement, and the photocatalysis was performed. The result of having measured the contact angle over the water and noctane of the optical exposure section with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 7. Moreover, the pattern formation object in which the pattern was formed was attached in the offset press (Komori Sprint 4 color machine), and the printed matter with a good place which printed to coat paper using water-less printing ink (Dainippon Ink & Chemicals DORAIO color indigo ink) was obtained.

[0140] Except for the point which set to 0.03g the amount of the dimethoxy dimethylsilane (Toshiba Silicone TSL8112) used for the example 36 photocatalyst content layer, and made the dimethylsiloxane unit 10%, a pattern formation object is produced like an example 31, it evaluates like an example 31, and the result is shown in Table 7. Moreover, when printed to coat paper like the example 31, good printed matter without a greasing was obtained.

[0141] The 20 % of the weight (primer coating for Kansai Paint metals can coat 90T-25-3094) dimethylformamide solution of primers was applied on the degreased aluminum plate with an example 37 thickness of 0.23mm, it dried for 1 minute at 200 degrees C, and the 3-micrometer primer layer was formed. Silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 3g and alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make HPC402H) 1g were mixed, and it stirred for 5 minutes with the agitator. This solution was applied by the blade coating machine on the primer layer formed previously, and desiccation was performed for 10 minutes at 100 degrees C.

[0142] Next, isopropyl alcohol 3g, silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 0.75g, alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make HPC402H) 0.25g, fluoro alkoxysilane (50 % of the weight solution of MF isopropyl ether of -160 E:N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-N-ethyl perfluoro octane sulfonamide made from TOKEMU products) 0.15g, and dimethoxy dimethylsilane 0.30g were mixed. It ****(ed) keeping this solution at 100 degrees C for 20 minutes. Then, 2g (Ishihara Sangyo ST-K01: 10% of solid content concentration) of titanium oxide spreading solutions was added, it stirred for 30 more minutes and the obtained dispersion liquid were applied by spin spreading. Furthermore, on the obtained layer, isopropyl alcohol 3g, silica sol (Japan Synthetic Rubber GURASUKA HPC7002) 3g, and alkyl alkoxysilane (Japan Synthetic Rubber make HPC402H) 1g were mixed, and it *****(ed) for 5

minutes. The obtained dispersion liquid were applied, the 0.2-micrometer spreading layer was formed, and the pattern formation object was acquired.

[0143] Subsequently, a grid-like mask is pattern formation minded [which was acquired] and they are 200 mJ/cm2 at an YAG laser. The printing version which was exposed with energy density and formed the pattern was produced. The result of having measured the contact angle over water and n-octane with the contact angle measuring instrument (CA-Z mold made from consonance interface science) is shown in Table 1. Moreover, the pattern formation object in which the pattern was formed was attached in the offset press (Komori Sprint 4 color machine), and the printed matter with a good place which printed to coat paper using water-less printing ink (Dainippon Ink & Chemicals DORAIO color indigo ink) was obtained.

[0144] When the printing version [finishing / a lithographic plate / like an example 29] was produced and it attached in the printing machine like the example 30 except for the point of having not processed example of comparison 5 base material by the primer, the photocatalyst content layer separated partially from the aluminum base material, and omission adhesion was inadequate. Moreover, although the thing with a primer layer did not cause exfoliation when the mending tape (Sumitomo 3M Scotch whisky mending tape) which carried out the cross cut by the cutter performed the friction test, the thing without a primer layer caused exfoliation.

[0145] It is the thermal plate Pearl with the original edition for offset printing of example of comparison 6 marketing. A property is evaluated like an example 29 using dry (product made from Presstek), and the result is shown in Table 7.

[0146] It is the water-less offset version with the original edition for offset printing of example of comparison 7 marketing. A property is evaluated like an example 29 using HGII (Toray Industries make), and the result is shown in Table 7.

[0147] Except for the point which set to 0.2g the amount of the dimethoxy dimethylsilane (Toshiba Silicone TSL8112) used for the example of comparison 8 photocatalyst content layer, and made the dimethylsiloxane unit 50%, the pattern formation object was produced like the example 34, when the film surface of the front face of a photocatalyst content layer was measured with the tracer method, surface roughness Ra is 500nm and the front face of a photocatalyst content layer was not able to produce the printing plate for turbulence and printing.

[0148] Except for the point which set to 0.01g the amount of the dimethoxy dimethylsilane (Toshiba Silicone TSL8112) used for the example of comparison 9 photocatalyst content layer, and made the dimethylsiloxane unit 5%, a pattern formation object is produced like an example 31, it evaluates like an example 31, and the result is shown in Table 7. Moreover, surface roughness Ra measured with the tracer method was 50nm. Moreover, when printed to coat paper like the example 34, the greasing arose. [0149]

[Table 7]

The exposure section An unexposed part Water N-octane Water The n-octane example 29 5 degrees or less 5 degrees or less 113 degrees The 16-degree example 31 5 degrees or less 5 degrees or less 113 degrees The 16-degree example 32 5 degrees or less 5 degrees or less 115 degrees The 15-degree example 33 5 degrees or less 5 degrees or less 107 degrees The 15-degree example 34 5 degrees or less 5 degrees or less 113 degrees 16-degree example 35 80 degrees or less 5 degrees or less 113 degrees 16-degree example 36 70 degrees or less 5 degrees or less 113 degrees 16-degree example 37 80 degrees or less 5 degrees or less 115 degrees Example 6 of 15-degree comparison Less than [84 degree 5 degree] Example 7 of a 105-degree11" comparison 104 degrees 5 degrees 20 degrees [0150]

[Effect of the Invention] Since formation of a pattern is possible for the pattern formation object of this invention by changing surface wettability according to an operation of the photocatalyst in the case of an optical exposure since the photocatalyst content constituent layer was formed on the base material, without passing through processes, such as development, formation of a pattern is possible for it and it can be used for the application of many including the printing version original edition and a functional component.

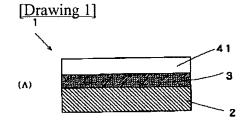
[Translation done.]

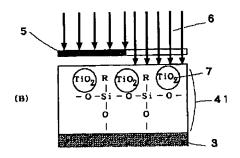
* NOTICES *

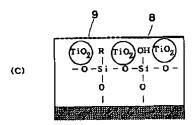
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

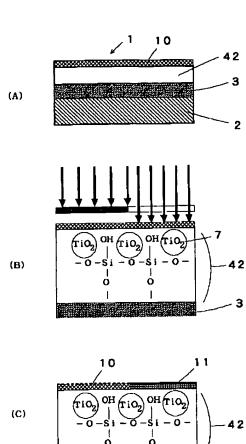
DRAWINGS

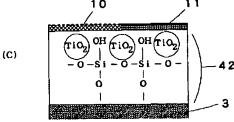


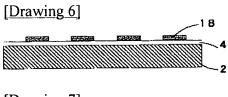


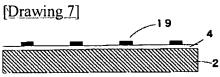


[Drawing 2]

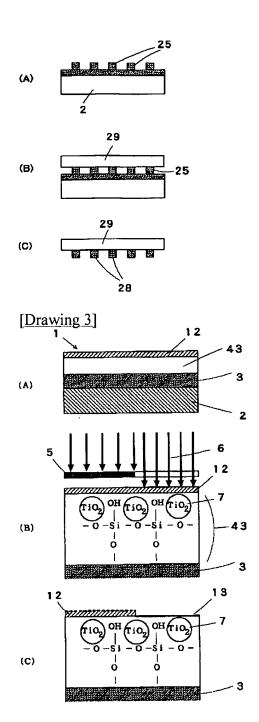




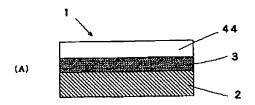


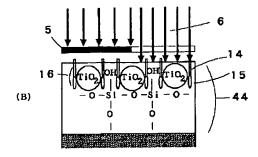


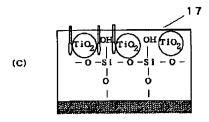
[Drawing 10]

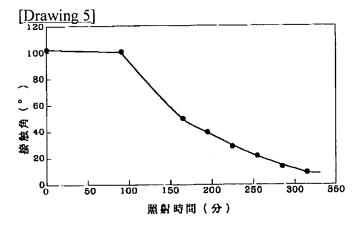


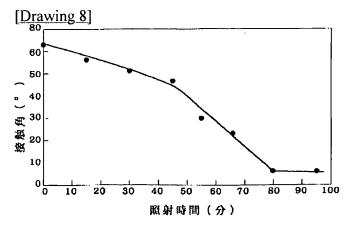
[Drawing 4]



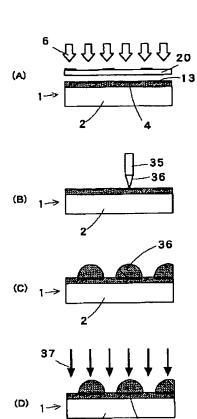




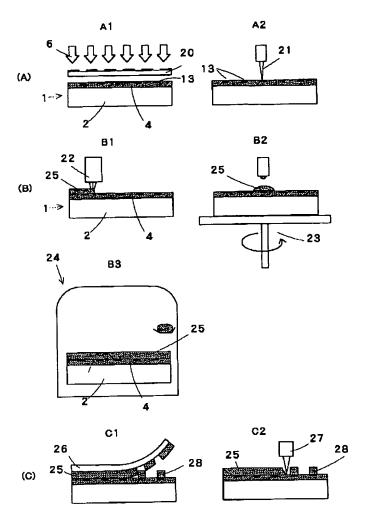




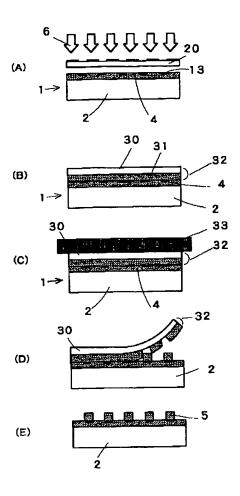
[Drawing 12]



[Drawing 9]



[Drawing 11]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-344804

(43) Date of publication of application: 14.12.1999

(51)Int.Cl.

7/004 GO3F B41C 1/10 CO9D183/08 G03F 7/00 GO3F 7/075

(21)Application number: 10-165392

(71)Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing:

12.06.1998

(72)Inventor: KOBAYASHI HIRONORI

KAMIYAMA HIRONORI

HIKOSAKA SHINICHI YAMAMOTO MANABU

(30)Priority

Priority number: 09214845

Priority date: 08.08.1997

Priority country: JP

09300295 31.10.1997 JP JP 09313041 14.11.1997 JP 31.03.1998 10 85955 JP 10 86293 31.03.1998

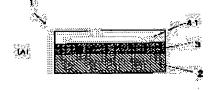
(54) PATTERN FORMING BODY AND PATTERN FORMING METHOD THEREFOR

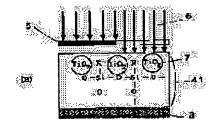
(57) Abstract:

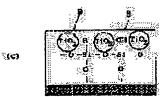
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pattern forming body using a photocatalyst. SOLUTION: This pattern forming body 1 has a photocatalyst-contg. layer 41 on a base material 2. The photocatalyst-contg. layer is a layer containing a substance which changes its wettability through the effect of photocatalyst by exposure according to a pattern, or a layer containing a substance which changes the wettability through the effect of a photocatalyst 7 by exposure 6 to a pattern 5 is formed on the photocatalyst-contg. layer. Or the photocatalyst layer is formed on the base material, and a layer which is decomposed and removed by the effect of the photocatalyst by exposure 6 according to the pattern 5

Alternatively a compsn. layer comprising a photocatalyst, binder and substance which is decomposed by the effect of the photocatalyst by exposure according to a pattern is formed on the base material, and a pattern is recorded by having the wettability changed through exposure.

is formed on the photocatalyst-contg. layer.







LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

02.08.2002

338.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 30.08.2002

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-344804

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

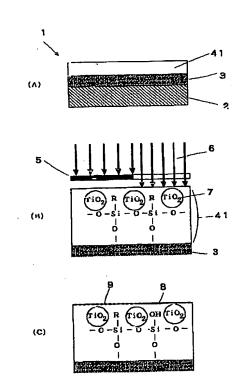
(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I
G03F 7/004	5 2 1	C 0 3 F 7/004 5 2 1
B41C 1/10		B41C 1/10
C 0 9 D 183/08		C 0 9 D 183/08
G03F 7/00	5 0 1	G 0 3 F 7/00 5 0 1
7/075	511	7/075 511
		審査請求 未請求 請求項の数27 〇L (全 24 頁)
(21)出顧番号	特願平10-165392	(71) 出願人 000002897
(22) 出願日	平成10年(1998) 6月12日	大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町 -丁目1番1号
		(72)発明者 小林 弘典
(31)優先権主張番号	特願平9-214845	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(32)優先日	平9 (1997) 8月8日	大日本印刷株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 上山 弘徳
(31)優先権主張番号	特膜平9-300295	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(32)優先日	平 9 (1997)10月31日	大日本印刷株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者 彦坂 眞一
(31)優先権主張番号	特願平9-313041	東京都新宿区市谷加賀町 -丁目1番1号
(32)優先日	平 9 (1997)11月14日	大日本印刷株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成体およびパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 光触媒を使用したパターン形成体を提供す

【解決手段】 基体上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質を含有する層、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質の含有層、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するか、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有し、露光によって濡れ性を変化させることによってパターンを記録するパターン形成体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項2】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項3】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項4】 光学的にパターンを形成するパターン形成体において、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有することを特徴とするパターン形成体。

【請求項5】 光触媒を含有する層がシロキサン結合を 有する化合物を含有することを特徴とする請求項1ない し4のいずれか1項に記載のパターン形成体。

【請求項6】 光触媒を含有する層がシリコーンを含有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のパターン形成体。

【請求項7】 シリコーンのケイ素原子にフルオロアルキル基が結合していることを特徴とする請求項6記載のパターン形成体。

【請求項8】 シリコーンがオルガノアルコキシシラン を含む組成物から得られたものであることを特徴とする 請求項6ないし7のいずれか1項に記載のパターン形成 体。

【請求項9】 シリコーンが反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られたものであることを特徴とする請求項6ないし7のいずれか1項に記載のパターン形成

【請求項10】 パターン形成体が印刷版原版であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載のパターン形成体。

【請求項11】 光学的にパターンを形成する方法において、基材上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層を形成したパターン形成体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパターンの露光によって光触媒の作用により分解除去される層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解される物質、および結着剤からなる組成物層を形成したパ

ターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によって表面の濡れ性を変化させることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項12】 光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射により行うことを特徴とする請求項11 記載のパターン形成方法。

【請求項13】 光触媒含有層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光によって行うことを特徴とする請求項11記載のパターン形成方法。

【請求項14】 光触媒含有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱しながら行うことを特徴とする請求項11ないし13のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項15】 基材上に請求項1ないし9のいずれかに記載のパターン形成体を有し、請求項11ないし14のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置されたことを特徴とする素子。

【請求項16】 パターン形成体上に請求項11ないし 14のいずれかのパターン露光によって得られた該パタ ーン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機 能性層を、他の基材上に転写することによって形成した ものであることを特徴とする素子。

【請求項17】 基材上に請求項1ないし9のいずれかに記載のパターン形成体を有し、請求項11ないし14のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を形成することを特徴とする素子作製方法。

【請求項18】 パターン形成体上に、請求項11ないし14のいずれかのパターン露光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層を、他の基材上に転写することによって基材上に機能性層を形成したことを特徴とする素子作製方法。

【請求項19】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化した部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項17記載の素子作製方法。

【請求項20】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項17記載の素子作製方法。

【請求項21】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化した部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程を有することを特徴とする請求項18記載の素子作製方法。

【請求項22】 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機能性層を除去することによってパターン状に機能性層を形成する工程を有す

ることを特徴とする請求項18記載の素子作製方法。 【請求項23】 パターン形成体への機能性層の形成 が、機能性層用組成物の塗布によることを特徴とする請 求項19ないし22に記載の素子作製方法。

【請求項24】 パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物のノズルからの吐出によることを特徴とする請求項19ないし22に記載の素子作製方法.

【請求項25】 パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物塗布フィルムからの熱または圧力による転写によることを特徴とする請求項19ないし2 2に記載の素子作製方法。

【請求項26】 パターン形成体への機能性層の形成が、真空を利用した成膜によることを特徴とする請求項19ないし22に記載の素子作製方法。

【請求項27】 パターン形成体への機能性層の形成が、無電解めっきを利用した成膜によることを特徴とする請求項19ないし22に記載の素子作製方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷をはじめとして各種の用途に使用可能な新規なパターン形成体およびパターン形成方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】基材上に、周囲とは異なる特性を有する 領域を形成したパターン形成体に関するものである。パ ターン形成体が図案、画像、文字等の印刷に利用する場 合には、パターンは印刷インクを転写する際にインクを 受容もしくは反発する部分を意味する。また、本発明の パターン形成体は、印刷用途以外にも利用することがで き、その場合のパターンは、濡れ性の変化に応じてパタ ーン形成体上に形成されたパターン状の層および転写さ れた層を意味する。印刷を例に挙げて説明すると、印刷 方法の一種である平版印刷に使用する平版印刷版は、平 版上にインクを受容する親油性部位と、印刷インクを受 容しない部位を形成し、親油性部位に印刷すべきインク の画像を形成し、形成した画像を紙等に転写して印刷し ている。こうした印刷では、印刷版原版に、文字、図形 等のパターンを形成して印刷版を作製して印刷機に装着 して使用している。代表的な平版印刷版であるオフセッ ト印刷用の印刷版原版には、数多くのものが提案されて

【0003】オフセット印刷用の印刷版は、印刷版原版にパターンを描いたマスクを介して露光して現像する方法、あるいは電子写真方式によって直接に露光して印刷版原版上に直接に製版する方法等によって作製することができる。電子写真式のオフセット印刷版原版は、導電性基材上に酸化亜鉛等の光導電性粒子および結着樹脂を主成分とした光導電層を設けた感光体として、電子写真方式によって露光し、感光体表面に親油性の高い画像を

形成させ、続いて不感脂化液で処理し非画像部分を親水化することによってオフセット原版を得る方法によって作製されている。親水性部分は水等によって浸漬して疎油性とされ、親油性の画像部分に印刷インクが受容されて紙等に転写される。また、こうした水の浸漬によって疎油性の部位を形成する方法に代えて、水等の浸漬によって疎油性の部位を形成することによって、インクを受容する部位とインクを受容しない部位を形成する乾式平板印刷用の印刷版原版も用いられている。

【0005】また、高精細なパターンを形成する方法として、基材上に塗布したフォトレジスト層にパターンの露光を行い、露光後のフォトレジストの現像後、さらにエッチングを行ったり、フォトレジストに機能性を有する物質を用いて、フォトレジストの露光によって目的とするパターンを直接形成する等のフォトリソグラフィーによる方法が知られている。

【0006】フォトリソグラフィーによる高精細パターンの形成は、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターの着色パターンの形成、マイクロレンズの形成、精 細な電気回路基板の製造、パターンの露光に使用するクロムマスクの製造等に用いられているが、これらの方法によっては、フォトレジストを用いると共に、露光後に液体現像液によって現像を行ったり、エッチングを行う必要があるので、廃液を処理する必要が生じる等の問題点があり、またフォトレジストして機能性の物質を用いた場合には、現像の際に使用されるアルカリ液等によって劣化する等の問題点もあった。

【0007】カラーフィルタ等の高精細なパターンを印刷等によって形成することも行われているが、印刷で形成されるパターンには、位置精度等の問題があり、高精細なパターンの形成は困難であった。また、本発明者等は、このような問題点を解決するために、光触媒の作用によって濡れ性が変化する物質を用いてパターンを形成するパターン形成体およびパターン形成方法を既に、特願平9-214845号として提案しているが、本発明は、このような光触媒を用いたパターン形成体および形成方法において、特性のより優れたパターン形成体およびパターン形成方法を提供するものである。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なパタ ーン形成体およびパターン形成方法を提供することを課 題とするものであり、印刷版原版に使用すれば、従来の 印刷版原版の有する問題点を解決することが可能な、新 規な印刷版原版を提供することができるパターン形成体 を提供することを課題とするものであり、各種の機能性 素子の形成に用いれば、特性の優れた機能性素子を提供 することができるパターン形成体およびパターン形成方 法を提供することを課題とするものである。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、光学的にパタ ーンを形成するパターン形成体において、基材上に光触 媒含有層を有し、光触媒含有層は、パターンの露光によ って光触媒の作用により濡れ性が変化する物質を含有す るパターン形成体である。光学的にパターンを形成する パターン形成体において、基材上に光触媒含有層を有 し、光触媒含有層上に、パターンの露光によって光触媒 の作用により分解除去される層を有するパターン形成体 である。光学的にパターンを形成するパターン形成体に おいて、基材上に光触媒含有層を有し、光触媒含有層上 に、パターンの露光によって光触媒の作用により濡れ性 が変化する物質の含有層を有するパターン形成体であ る。光学的にパターンを形成するパターン形成体におい て、光触媒、パターンの露光によって光触媒の作用によ り分解される物質、および結着剤からなる組成物層を有 するパターン形成体である。光触媒を含有する層がシロ キサン結合を有する化合物を含有する前記のパターン形 成体である。光触媒を含有する層がシリコーンを含有す る前記のパターン形成体である。

【0010】シリコーンのケイ素原子にフルオロアルキ ル基が結合している前記のパターン形成体である。シリ コーンがオルガノアルコキシシランを含む組成物から得 -られたものである前記のパターン形成体である。シリコ ーンが反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られ たものである前記のパターン形成体である。パターン形 成体が印刷版原版である前記のパターン形成体である。 【0011】また、光学的にパターンを形成する方法に おいて、基材上に光触媒の作用により濡れ性が変化する 物質を含有した光触媒含有層を設けたパターン形成体、 基材上に形成した光触媒含有層上に光触媒の作用により 濡れ性が変化する物質の含有層を形成したパターン形成 体、基材上に光触媒含有層を有し光触媒含有層上にパタ ーンの露光によって光触媒の作用により分解除去される 層を有するパターン形成体、もしくは基材上に、光触 媒、パターンの露光によって光触媒の作用により分解さ れる物質、および結着剤からなる組成物層を形成したパ ターン形成体にパターンの露光をし、光触媒の作用によ って表面の濡れ性を変化させるパターン形成方法であ る。光触媒含有層に対するパターン露光は、光描画照射

により行う前記のパターン形成方法である。光触媒含有

層に対するパターン露光は、フォトマスクを介した露光

によって行う前記のパターン形成方法である。光触媒含

有層に対するパターン露光は、パターン形成体を加熱し ながら行う前記のパターン形成方法である。

【0012】基材上に前記のパターン形成体を有し、前記のパターン露光によって得られた該バターン形成体のパターンに対応した部位上に機能性層が配置された素子である。パターン形成体上に前記のパターン露光によって得られた該バターン形成体のパターンに対応した部位上に形成された機能性層を、他の基材上に転写することによって形成した素子である。

【〇〇13】基材上に前記のパターン形成体を有し、前 記のパターン露光によって得られた該パターン形成体の パターンに対応した部位上に機能性層を形成する素子作 製方法である。パターン形成体上に、前記のパターン露 光によって得られた該パターン形成体のパターンに対応 した部位上に機能性層を、他の基材上に転写することに よって基材上に機能性層を形成した素子作製方法であ る。パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層す る工程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の 変化した部位上のみにパターン状に機能性層を形成する 工程を有する前記の素子作製方法である。パターン形成 体の全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部 の機能性層を除去することによってパターン状に機能性 層を形成する工程を有する前記の素子作製方法である。 パターン形成体の全面に機能性層用組成物を積層する工 程、未露光部の反発作用によって露光部の濡れ性の変化 した部位上のみにパターン状に機能性層を形成する工程 を有する前記の素子作製方法である。パターン形成体の 全面に機能性層用組成物を積層する工程、未露光部の機 能性層を除去することによってパターン状に機能性層を 形成する工程を有する前記の素子作製方法である。

【〇〇14】パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物の塗布による前記の素子作製方法である。パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物のノズルからの吐出による前記の素子作製方法である。パターン形成体への機能性層の形成が、機能性層用組成物塗布フィルムからの熱または圧力による転写による前記の素子作製方法である。パターン形成体への機能性層の形成が、真空を利用した成膜による前記の素子作製方法である。パターン形成体への機能性層の形成が、無電解めっきを利用した成膜による前記の素子作製方法である。

[0015]

【発明の実施の形態】本発明は、光の照射によって近傍の物質に化学変化を起こすことが可能な光触媒の作用を用いて、パターンを形成するパターン形成体およびパターン形成方法である。本発明において、パターンは、図案、画像、文字等の印刷に利用する場合には印刷インクを転写する際にインクを受容もしくは反発する部分を意味する。 また、本発明のパターン形成体は印刷用途以外に利用することができる。この場合には、パターン

は、濡れ性の変化に応じてバターン形成体上に形成された周囲とは特性が異なる領域、およびそれらが他の基材上に転写された転写物である場合も意味する。本発明の酸化チタンに代表される光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。このような光触媒の作用を用いて、油性汚れを光照射によって分解し、油性汚れを親水化して水によって洗浄可能なものともり、ガラス等の表面に親水性膜を形成して防暴性を付与したり、あるいはタイル等の表面に光触媒の含有層を形成して空気中の浮遊菌の数を減少させるいわゆる抗菌タイル等が提案されている。

【〇〇16】本発明では、光触媒の作用により濡れ性が変化する物質、光触媒の作用により分解除去される層、光触媒の作用により濡れ性が変化する物質の含有層、あるいは光触媒の作用により分解される物質と結着剤からなる組成物を有する層等を用いてパターン形成部の印刷インクやトナー等との受容性、あるいはパターンが形成されていない部分との発インク性等を高めることによってパターン形成体を得たものである。

【OO17】本発明のパターン形成体およびパターン形成方法に使用することができる光触媒としては、光半導体として知られている酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化すず(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である。

【0018】酸化チタンとしては、アナターゼ型とルチ ル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型 酸化チタンが好ましい。アナターゼ型チタンとしては、 粒径が小さいものの方が光触媒反応が効率的に起こるの で好ましい。平均粒径が50ヵm以下のものが好まし く、より好ましくは20nm以下のものが好ましい。例 えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(石原産 業製 STS-02、平均結晶子径7nm)、硝酸解膠 型のアナターゼ型チタニアゾル (日産化学、TA-1 5、平均結晶子径12nm)を挙げることができる。 【0019】本発明の光触媒を含有する層は、光触媒を 結着剤中に分散させて形成することができる。光触媒 は、結着剤をも光励起により分解するおそれがあるた め、結着剤は光触媒の光酸化作用に対する十分な抵抗性 を有する必要がある。また、パターン形成体を印刷版と して利用することを考慮すると耐刷性、耐摩耗性も要求

される。したがって、結着剤としては、主骨格がシロキ

サン結合(-Si-O-)を有するシリコーン樹脂を使

用することができる。

【0020】また、シリコーン樹脂は、ケイ素原子に有機基が結合しており、実施例中において詳述するように、光触媒を光励起すれば、シリコーン分子のケイ素原子に結合した有機基は光触媒作用により酸素含有基に置換されて濡れ性が向上するので、濡れ性が変化する物質としての機能も示す。シリコーン樹脂としては、一般式 Y_nSiX_{4-n} ($n=1\sim3$)で表されるケイ素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を使用することができる。Yは、アルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、あるいはエボキシ基を挙げることができ、Xはハロゲン、メトキシル基、エトキシル基、またはアセチル基を挙げることができる

【〇〇21】具体的には、メチルトリクロルシラン、メ チルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メ チルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシ ラン、メチルトリセーブトキシシラン;エチルトリクロ ルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキ シシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソ プロポキシシラン、エチルトリ t - ブトキシシラン; n ープロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロム シラン、nープロピルトリメトキシシラン、nープロピ ルトリエトキシシラン、nープロピルトリイソプロポキ シシラン、nープロピルトリtーブトキシシラン;n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシ ラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシル トリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシ シラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン;n-デ シルトリクロルシラン、nーデシルトリブロムシラン、 n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキ シシラン、nーデシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリセーブトキシシラン; n-オクタデシルトリ クロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n ーオクタデシルトリメトキシシラン、nーオクタデシル トリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポ キシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラ ン;フェニルトリクロルシラン、フェニルトリプロムシ ラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエト キシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェ ニルトリt-ブトキシシラン;ジメトキシジエトキシシ ラン;ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラ ン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシ ラン:ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロム シラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエ トキシシラン;フェニルメチルジクロルシラン、フェニ ルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシ ラン、フェニルメチルジエトキシシラン; トリクロルヒ ドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒ ドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロ ポキシヒドロシラン、トリtーブトキシヒドロシラン; ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビ ニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリセーブト キシシラン; ァーグリシドキシプロピルメチルジメトキ シシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジエトキシ シラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラ ン、ァーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ァ ーグリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、γ ーグリシドキシプロピルトリtーブトキシシラン; ァー メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ァ ーメタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ ーメタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ァー メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 ン; γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アーアミノプ ロビルトリメトキシシラン、ケーアミノプロピルトリエ トキシシラン、ケーアミノプロピルトリイソプロポキシ シラン、アーアミノプロピルトリセーブトキシシラン; アーメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、アー メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、アーメル カプトプロピルトリメトキシシラン、ケーメルカプトプ ロピルトリエトキシシラン、ケーメルカプトプロピルト リイソプロポキシシラン、ケーメルカプトプロピルトリ t-ブトキシシラン;β-(3,4-エポキシシクロへ キシル) エチルトリメトキシシラン、 β - (3, 4 - xポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン;及 び、それらの部分加水分解物;及びそれらの混合物を使 用することができる。

【0022】結着剤層としてオルガノアルコキシシラン からなるものを用いる場合には、その少なくとも10~ 30重量%が2官能性シリコーン前駆体の例えばジアル コキシジメチルシランから構成されるものを用いること がより好ましい。オルガノアルコキシシランをゾルゲル 法等に使用する場合には、3官能性シリコーン前駆体で あるトリアルコキシメチルシラン等を主成分としたもの を用いることによって架橋密度を向上させることができ るが、本発明のように濡れ性を相違させる場合には、ジ メチルシロキサン成分を多く含んだものの方がメチルシ ロキサン成分を含んだものよりも、 探油性を向上させる ことができる。

【0023】また、シリコーン分子は、ケイ素原子に結 合したオルガノ基としてフルオロアルキル基を含有して も良い。この場合には、未露光部の臨界表面張力が更に 低下する。したがって、インキおよび機能性層用組成物 と未露光部との反発性が向上し、インキまたは機能性層 用組成物の付着を妨げる機能が増すとともに、インキ、 あるいは機能性層用組成物として使用可能な物質の選択 肢が増加することとなる。

【0024】具体的には、下記のフルオロアルコキシシ ランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分 解縮合物から形成される。またフルオロアルキル基を含 有する化合物としては、下記の化合物を挙げることがで き、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られ ているものを使用しても良い。 CF_3 (CF_2) $_3CH_2CH_2Si$ (OCH_3) $_3$ CF_3 (CF_2) $_5CH_2CH_2Si$ (OCH_3) $_3$ CF_3 (CF_2) $_7CH_2CH_2Si$ (OCH_3) $_3$ CF_3 (CF_2) $_9CH_2CH_2Si$ (OCH_3) $_3$ $(CF_3)_2CF$ $(CF_2)_4CH_2CH_2Si$ $(OCH_3)_3$ $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ $(CF_3)_2CF$ $(CF_2)_8CH_2CH_2Si$ $(OCH_3)_3$ $CF_3 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3)_3$ $CF_3 (CF_2)_3 (C_6H_4) C_2H_4 Si (OCH_3)_3$ $CF_3 (CF_2)_5 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3)_3$ $CF_3 (CF_2)_7 (C_6H_4) C_2H_4Si (OCH_3)_3$ $CF_3 (CF_2)_3 CH_2 CH_2 SiCH_3 (OCH_3)_2$ CF_3 (CF_2) $_5CH_2CH_2SiCH_3$ (OCH_3) $_2$ CF_3 (CF_2) $_7CH_2CH_2SiCH_3$ (OCH_3) $_2$ CF_3 (CF_2) $_9CH_2CH_2SiCH_3$ (OCH_3) $_2$ $(CF_3)_2CF$ $(CF_2)_4CH_2CH_2SiCH_3$ (OC $(CF_3)_2CF$ $(CF_2)_6CH_2CH_2SiCH_3$ (OC $(CF_3)_2CF$ $(CF_2)_8CH_2CH_2SiCH_3$ (OC H_3)₂ CF_3 (C_6H_4) $C_2H_4SiCH_3$ (OCH_3) 2 $CF_3 (CF_2)_3 (C_6H_4) C_2H_4SiCH_3 (OC$ $H_3)_2$ $CF_3 (CF_2)_5 (C_6H_4) C_2H_4SiCH_3 (OC$ CF_3 (CF_2) $_7$ (C_6H_4) $C_2H_4SiCH_3$ (OC CF_3 (CF_2) $_3CH_2CH_2Si$ (OCH_2CH_3) $_3$ CF_3 (CF_2) $_5CH_2CH_2Si$ (OCH_2CH_3) $_3$ CF_3 (CF_2) $_7CH_2CH_2Si$ (OCH_2CH_3) $_3$ CF_3 (CF_2) $_9CH_2CH_2Si$ (OCH_2CH_3) $_3$ CF_3 (CF_2), $_7SO_2N$ (C_2H_5) $CH_2CH_2CH_2S$ i (OCH₃)₃【0025】更に良好なインキおよび機能性層組成物と の反発性を提供するためには、反応性の線状シリコー ン、好ましくはジメチルポリシロキサンを低架橋密度で

架橋することにより得られるシリコーンが好ましい。代 表的には、以下に示す繰り返し単位を有するものを用い て、架橋反応させたものが好ましい。 [0026]

【化1】

$$X \xrightarrow{\mathbb{R}^1} X \xrightarrow{\mathsf{S}i \to 0} Y$$

【0027】ただし、nは2以上の整数である。 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数 $1\sim10$ の置換もしくは非置換の アルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基である。また、 R^1 、 R^2 が、メチル基のものが表面 エネルギーが最も小さくなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、分子

量は、500~100000のものが好ましく、分子量が小さいと、相対的にR¹、R²の量が少ないので、挽油性等が発揮されにくい。また、分子量が大きすぎると、相対的に、末端のX、Yの割合が少なくなるので、架橋密度が小さくなってしまうという問題点がある。また、X、Yは、以下の基から選ばれ、XとYは同じでも異なっていても良く、Rは、炭素数が10以下の炭化水素鎖である。

【0028】 【化2】

【0029】本発明に用いる反応性変性シリコーンは、 縮合して架橋を行うもの、架橋剤を用いて架橋を行うも ののいずれも用いることができる。架橋反応を縮合によって行う場合には、カルボン酸のすず、亜鉛、鉛、カル シウム、マンガン塩、好ましくはラウリル酸塩や、塩化 白金酸を触媒として添加しても良い。架橋剤を用いて架 橋反応をする場合には、架橋剤として一般的に用いられているイソシアネートを挙げることができ、好ましくは 以下の化合物を挙げることができる。

【0030】 【化3】

【0031】また、反応性シリコーン化合物として、水性エマルジョン型のものを用いても良い。水性エマルジョン型の化合物は、水性溶媒を用いるので、取り扱いが容易である。また、本発明の結着剤として使用する反応性シリコーン化合物とともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシロキサン化合物を混合することによって揺油性を高めても良い。この場合には、反応性シリコーン化合物を含む組成物から得られた層に含まれるシロキサンの60重量%以上が、反応性シリコーン化合物から得られたものであることが好ましく、60重量%より少ないとジメチルシロキサン

が少なくなり発水性が劣るので好ましくない。

【0032】また、結着剤としては、無定形シリカ前駆体を用いることができ、一般式SiX4で表され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量3000以下のポリシロキサンが好ましい。具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロボキシシラン、テトラーnープロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散させ、

基材上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒含有膜を形成できる。シラノールの脱水縮重合を100℃以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらの結着剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【〇〇33】また、結着剤を使用せず、酸化チタン単体での成膜も可能である。この場合には、基材上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる。無定形チタニアは、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラーnープロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。

【0034】次いで、400℃~500℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変成し、600℃~700℃の焼成によってルチル型チタニアに変成することがする。また、オルガノシロキサン、無定形シリカの少なくともいずれかと光触媒とを含む層において、光触媒の量は、5重量%~60重量%であることが好ましく、20重量%~40重量%であることがより好ましい。

【0035】光触媒、結着剤は、溶剤中に分散して塗布液を調製して塗布することができる。使用することができる溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。また、チタン系、アルミニウム系、ジルコニウム系、クロム系のカップリング剤も使用することができる。

【0036】光触媒を含んだ塗布液は、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布することができる。また結着剤として紫外線硬化型の成分を含有している場合には、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、基材上に光触媒を含有した組成物の層を形成することができる。

【0037】アナターゼ型チタニアは励起波長が380 nm以下にあり、このような光触媒の場合には光触媒の励起は紫外線により行うことが必要である。紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザー、YAGレーザー、その他の紫外線光源を使用することができ、照度、照射量等を変えることにより、膜表面の濡れ性を変化させることができる。

【0038】また、露光をレーザー等の微細なビームで行う場合には、マスクを使用することなく直接に所望のパターンを描画することができるが、その他の光源の場合には、所望のパターンを形成したマスクを使用して光照射してパターンを形成する。パターン形成用のマスクは、蒸着用マスクのように金属板に形成されたもの、ガラス板に金属クロムで形成されたフォトマスク、あるい

は印刷用途では、製版用フィルム等を使用することができる。本発明のパターン形成体は、クロム、白金、パラジウム等の金属イオンのドーピング、蛍光物質の添加、感光性色素の添加によって、可視およびその他の波長に感受性を有するようにすることができる。例えば、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、クミシアニン色素等のシアニン色素を挙げることができ、他の有用な色素としては、クリスタルバイオレット、塩基性フクシンなどのトリフェニルメタン色素等のジフェニルメタン色素、ローダミンBの様なキサンテン色素、ビクトリアブルー、ブリリアントグリーン、マラカイトグリーン、メチレンブルー、ピリリウム塩、トリメチンベンゾピリリウム塩、トリアリルカルボニウム塩等が挙げられる。

【0039】本発明のパターン形成体の露光の際にマスクを使用する場合には、マスクを光触媒含有層と密着露光することにより解像度は高くなるが、感度が著しく低下するために、100μm前後の間隔を設けて露光することが好ましい。また、マスクとパターン形成体との間隙へ空気を吹き付けながら露光することにより、反応が促進されて感度も向上し、更に中心部と周辺部の位置の違いによる不均一を防止することができる。また、パターン形成体を加熱しながら露光することによって感度を上昇することができる。縮小光学系を用いてマスクパターンの画像を縮小する縮小投影露光方法を用いることによって、微細なパターンを形成することもできる。

【0040】本発明のパターン形成体に使用することができる基材としては、パターン形成体あるいはパターンが形成された素子の用途に応じて、ガラス、アルミニウム、およびその合金等の金属、プラスチック、織物、不織布等を挙げることができる。 また、本発明のパターン形成体は、光触媒含有層組成物の塗布前に、接着性向上、表面租度の改善、光触媒の作用による基材の劣化防止、光触媒活性低下防止等を目的として基材上にプライマー層を形成しても良い。プライマー層としては、シロキサン構造を主成分とする樹脂、フッ素樹脂、エボキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。

【0041】本発明のパターン形成体の一つの実施形態としては、図1(A)に示すように、パターン形成体1は、基材2上に直接に、あるいはプライマー層3を形成した後に光触媒含有組成物層41を形成しても良い。図1(B)に示すようにパターン情報を記録するために、所定のパターン5の露光6を行い、図1(C)に示すように光触媒7の作用によって、シリコーン化合物のアルキル鎖をOH基とし、露光したパターンに応じて疎水性であった表面に親水性部位8を形成し、疎水性部位9との濡れ性の相違によってパターン情報を記録するものである

【0042】また、本発明のパターン形成体の第2の実施形態としては、図2(A)に示すように、基材2上

に、プライマー層3を積層し、光触媒を含有する光触媒含有組成物層42を形成し、さらに光触媒含有組成物層上に、光を照射した際に光触媒の作用によって濡れ性が変化する濡れ性変化物質層10を形成したものである。図2(B)に示すように、パターン5を用いて露光6し、図2(C)に示すようにパターンに応じて濡れ性が異なる部位11を形成して、パターン情報を記録するものである。

【0043】第2の実施形態の場合には、光触媒含有組成物層は、結着剤の前駆体等に光触媒を分散した組成物を、加水分解あるいは部分加水分解した光触媒組成物層を形成し、次いで、疎水性の有機物からなる薄膜を形成する方法が挙げられ、光触媒単体での成膜も可能である。有機物の薄膜は、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相による成膜を用いることができる。有機物としては、低分子化合物、高分子化合物、界面活性剤等で、光触媒によって流れ性が変化するものを用いることができる。具体的には、光触媒の作用により有機基が水酸基に変化する、シラン化合物で、シランカップリング剤、クロロシラン、アルコキシシラン、あるいはこれらの2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物を挙げることができる。

【0044】また、第3の実施形態としては、図3 (A)に示すように、基材2上に、光触媒含有組成物層 43を形成し、さらに光触媒含有組成物層上に、光を照 射した際に光触媒の作用によって分解除去される物質層 12を形成し、図3(B)に示すようにパターン5を用 いて露光6し、図3(C)に示すようにパターンに応じ て濡れ性が異なる部位13を形成してパターン情報を記 録するものである。

【0045】第3の実施形態の場合には、光触媒含有組成物層は、結着剤の前駆体等に光触媒を分散した組成物を加水分解、あるいは部分加水分解した光触媒組成物層を形成し、次いで疎水性の有機物からなる薄膜を形成する方法が挙げられ、光触媒単体での成膜も可能である。有機物の薄膜は、溶液の塗布、表面グラフト処理、界面活性剤処理、PVD、CVD等の気相中での成膜法を用いて形成することができる。

【0046】具体的には、日本サーファクタント工業製:NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社:ZONYL FSN、FSO、旭硝子:サーフロンS-141、145、大日本インキ:メガファックF-141、144、ネオス:フタージェント F-200、F251、ダイキン工業ユニダインDS-401、402、スリーエム:フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができるが、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることができる。

【0047】また、界面活性剤以外にも、ポリビニルア

ルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ間酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ボリイソプレン等のオリゴマー、ポリマーを挙げることができる。

【0048】また、第4の実施形態は、図4(A)に示すように、基材2上に、プライマー層3を形成し、次いで光触媒、結着剤および、光を照射した際に光触媒の作用によって分解する疎水性部分14と親水性部位15からなる光触媒分解性物質16を含有する光触媒含有組成物層44を形成したものである。光触媒含有組成物層に代えて光触媒と光触媒分解性物質のみからなる層を形成しても良い。そして、図4(B)に示すような所定のパターン5で露光6する。その結果、図4(C)に示すように、所定の部分に存在する疎水性部分14と親水性部位15からなる光触媒による分解性物質16を光触媒の作用によって分解し、表面の濡れ性を露光6したパターンに応じて変化した部位17を形成して、パターン情報を記録するものである。

【0049】表面の濡れ性を変化させる物質としては、界面活性剤のように、光触媒含有組成物層の濡れ性を、その種類、添加量に応じて任意に設定することが可能な物質を添加することが好ましい。濡れ性を変化させることができる物質としては、界面活性剤が好ましく、具体的には、日本サーファクタント工業製:NIKKOLBL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系・デュポン社:ZONYLFSN、FSO、旭硝子:フロンS-141、145、大日本インキ:メメトーフロンS-141、144、ネオス:フタージェントF-1200、F251、ダイキン工業ユニダインDS-401、402、スリーエム:フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イアン界面活性剤を挙げることができるが、カチオン系、両性界面活性剤を用いることができる。

【0050】また、界面活性剤以外にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルフ

ァイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマーを挙 げることができる。また、光触媒は5ないし60重量 %、無定形シリカ95ないし40重量%、光触媒の作用 によって濡れ性が変化する物質は、0.1ないし55重 量%の組成物を用いることが好ましい。

【0051】本発明のパターン形成体は、組成物中の光 触媒の作用によって表面エネルギーが変化し、濡れ性が 変化した部位は、印刷インキの受容性が変化しているの で、印刷版として使用することができる。 そして、本 発明のパターン形成体を印刷版原版とした場合には、湿 式現像等の必要がなく、光露光と同時に印刷版の作製が 完了するという特徴を有している。また、本発明のパターン形成体へのパターン形成は、製版フィルム等を介し て露光を行っても良いし、レーザー等で直接描画を行っ ても良い。

【0052】また、印刷版原版を作製する場合には、オ フセット印刷版として一般に用いられているアルミニウ ムなどの基材を用いることができるが、織布、不織布な どからなるスクリーン上に光触媒含有組成物層を塗布 し、露光によってパターンを形成しても良い。また、基 材がプラスチックなど光触媒の光酸化作用により劣化す る怖れのあるものは予め基材上にシリコーン、フッ素樹 脂などを被覆して保護層を形成しても良く、基材の形状 は、シート状、リボン状、ロール状等の任意の形態のも のを用いることができる。また、組成物中に光によって 変色するスピロピラン等のフォトクロミック材料あるい は光触媒の作用により分解される有機色素等を混合する ことにより、形成されたパターンを可視化しても良い。 また、未露光部を印刷インキ受容性、かつ湿し水反挽性 に設計すると通常の湿し水を用いたオフセット印刷版と しても使用できる。

【0053】本発明のパターン形成体が、パターンが積層された素子に使用される場合には、パターン形成体の表面の濡れ性を調整することにより、様々な基材上に様々な機能性層をパターン状に形成することができる。機能性とは、光学的(光選択吸収、反射性、透光性、偏光性、光選択透過性、非線形光学性、蛍光あるいはリン光等のルミネッセンス、フォトクロミック性等)、磁気的(硬磁性、軟磁性、非磁性、透磁性等)、電気・電子的(硬電性、絶縁性、圧電性、焦電性、誘電性等)、化学的(吸着性、脱着性、触媒性、吸水性、吸油性、イオン伝導性、酸化還元性、電気化学特性、エレクトロクロミック性等)機械的(耐摩擦性等)、熱的(伝熱性、断熱性、赤外線放射性等)、生体機能(生体適合性、抗血栓性等)等の特性を意味する。

【0054】機能性素子は、機能性層用組成物をパターン形成体上に塗布することによって作製することができる。機能性層用組成物としては、パターンを形成したパターン形成体の未露光部が攪水あるいは挽油等の反発性を示し、露光部にのみ濡れる組成物を用いることができ

る。この場合には、パターン形成体の未露光部は、臨界表面張力が50mN/m以下で、好ましくは30mN/m以下であることが望ましい。好ましい物質としては、シリコーン樹脂、フルオロカーボン基を有するシリコーン樹脂等が挙げられる。また、機能性層用組成物は、パターン形成体の未露光部での臨界表面張力以上の表面張力を示す材料からなることが望ましい。この場合、機能性層用組成物としては、紫外線硬化型モノマー等に代表される溶剤で希釈していない液状組成物や、溶剤で希釈した液体状組成物などが挙げられる。溶剤で希釈した液体状組成物の場合には、溶剤が水、エチレングリコール等の高表面張力を示すものが好ましい。

【0055】また、機能性層用組成物としての粘度が低いほど短時間にパターン形成が可能となる。ただし、溶剤で希釈した液体状組成物の場合には、パターン形成時に溶剤の揮発による粘度の上昇、表面張力の変化が起こるため、溶剤が低揮発性であることが望ましい。

【0056】機能性層用組成物は、ディップコート、ロールコート、ブレードコート等の塗布手段、インクジェット等を含むノズル吐出手段、無電解めっき等の手段を用いて形成される。また、機能性層用組成物の結着剤として紫外線、熱、電子線等で硬化する成分を含有している場合には、硬化処理を行うことにより、基体上にパターン形成体を介して様々な機能を有する層をパターン状に形成することができる。

【0057】また、全面に機能性層を形成した後、露光部あるいは未露光部と機能性層の界面の接着力差を利用し、例えば粘着テープを密着した後に粘着テープを引き剥がすことによる剥離、空気の吹き付け、溶剤による処理等の後処理によって未露光部上の機能性層を除去し、パターン化することができる。また、未露光部、露光部はそれぞれ、完全に機能性層を反発あるいは付着する必要はなく、付着力の違いによって付着量の異なるパターンが形成できる。

【〇〇58】また、機能性層は、PVD、CVD等の真空成膜手段を用いても形成される。たとえ、全面に積層された場合にも、露光部あるいは未露光部と機能性層の接着力の違いを利用すれば、例えば粘着テープによる剥離、空気の吹き付け、溶剤処理等の後処理によってパターン化することができる。また、真空成膜手段による場合には、パターン形成体の全面に積層する方法のみではなく、露光部あるいは未露光部との反応性を利用して、露光部あるいは未露光部に選択的に機能性層を形成しても良い。機能性層用組成物としては、パターン形成体上に層形成することによってのみで、機能性層としての特性を示すものはもちろん、層形成のみでは機能性層としての特性を示さず、層形成の後に薬剤により処理、紫外線、熱等による処理等が必要なものも含む。

【0059】次に、本発明のパターン形成体を用いて作 製することができる素子について説明する。液晶表示装 置等に用いられるカラーフィルターは、赤、緑、青等の 複数の着色画素が形成された高精細なパターンを有して いるいるが、本発明のパターン形成体を適用することに よって高精細なカラーフィルターを製造することができ る。例えば、透明ガラス基板上に形成された光触媒含有 層上に、パターン露光後にカラーフィルター形成用の着 色剤含有組成物を塗布すると、露光部の濡れ性の変化に よって、露光部のみに着色剤含有組成物が塗布されるの で、着色剤含有組成物の使用量を減少させることができ る。また、パターン上のみに着色剤含有組成物層が形成 されるので、着色剤含有組成物をして感光性樹脂組成物 を用いるならば、塗布後の光硬化処理のみで、現像等を 行うことなく高解像度のカラーフィルターを可能であ る。

【0060】また、マイクロレンズの製造に本発明のパ ターン形成体を用いることができる。例えば、透明基材 上に積層された光触媒含有層上に円形に露光を行い、濡 れ性が変化した円形のパターンを形成する。次いで、濡 れ性が変化した部位上にレンズ形成用組成物を滴下する と、露光部のみに濡れ広がり、更に滴下することによ り、液滴の接触角を変化させることができる。硬化すれ ば、様々な形状あるいは焦点距離のものが得られるの で、高精細なマイクロレンズを得ることが可能である。 【0061】また、無電解めっきによる金属膜形成方法 に本発明のパターン形成体を用いることによって所望の パターンの金属膜を形成することができる。例えば、本 発明のパターン形成体に光照射によって所定の親水性化 したパターンを形成し、次いで、化学めっきの前処理液 によって親水性化した部分の処理を行った後に化学めっ き液に浸漬して所望の金属をパターンを形成することが できる。この方法によれば、レジストパターンを形成す ることなく、金属のパターンを形成することができるの で、プリント基板や電子回路素子等を製造することがで きる。

【0062】また、真空成膜技術を用いた金属等のパターンを形成する方法に本発明のパターン形成体を用いることができる。例えば、光照射によって接着性の大きなパターンを作製し、次いで真空下で金属成分を加熱して蒸着して、アルミニウムなどの金属成分をパターン形成体の全面に蒸着して、金属の薄膜を形成する。パターンを形成した部分とそうでない部分では金属の薄膜の付着強度に違いが生じるので、薄膜表面に粘着剤を押し当てて剥離する方法、薬剤によって剥離する方法等によってパターン状の金属の薄膜を形成することができる。

【0063】粘着剤を用いて剥離する場合には、薄膜表面に、粘着剤を塗布したシートの粘着面を接触した後に、粘着剤を塗布したシートを剥がすと、パターン形成部とパターンを形成していない部分の接着性の相違によってパターン形成部分以外の薄膜は剥離し、金属のパターンが形成できる。この方法によれば、レジストのパタ

ーンを形成することなく金属のパターンを形成することが可能であり、印刷法によるよりも高精細なパターンを有する、プリント基板や電子回路素子等を作製することができる。

【0064】以下に図面を参照して、本発明の素子の作製方法を説明する。図9に、本発明の素子の作製方法の一例を説明する図であり、断面を説明する図である。図9(A)のパターン露光工程において、A1に示すように、基材2上に光触媒含有層4を設けたパターン形成体1に、フォトマスク20を用いて形成すべき素子のパターンに応じた露光6、あるいはA2に示すようにパターン形成体1に紫外線域の波長のレーザ21等を用いて直接に描画して、パターン形成体上の表面に濡れ性が異なる部位13を形成する。

【0065】次いで、図9(B)の全面成膜工程で、B1で示すようになブレードコータ22を用いた塗布、あるいはB2に示すようになスピンコータ23を用いた塗布、B3で示す蒸着、CVD等の真空を利用した成膜手段24によって、パターン形成体の全面に機能性層25を形成する。パターン形成体上に形成された機能性層25は、パターン形成体の露光によって生じた表面エネルギーの違いによって、露光部と未露光部では接着力が相違している。

【0066】次いで、図9(C)の剥離工程で、粘着テープ26の粘着面を密着した後に、端部より引き剥がすことによって、未露光部に形成された機能性層を剥がす方法、空気噴射ノズル27から空気を噴射する方法、あるいは剥離用薬剤によって、接着力が小さな部分から機能性層を除去することによって、機能性層28を形成する。

【0067】図10は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図であり、断面を説明する図である。図9と同様に、図10(A)で示すような方法で、パターン形成体1上に、機能性層25を形成する。次いで、図10(B)で示すように、素子形成用基材29を密着する。次いで、図10(C)に示すように、素子形成用基材29上に機能性層25を転写して機能性層28を有する素子を形成する。

【0068】図11は、本発明の素子の作製方法の他の 実施例を説明する図であり、断面を説明する図である。 図11(A)で示すように、基材2上に光触媒含有層4 を設けたパターン形成体1に、フォトマスク20を用い て形成すべき素子のパターンに応じた露光6を行い濡れ 性が変化した部位13を形成する。次いで、図11

(B)に示すように、シート30上に熱溶融性組成物層31を形成した熱転写体32の熱溶融性の組成物層の形成面をパターン形成体の露光面に密着する。次いで、図11(C)に示すように、熱転写体32のシート側から加熱板33を押し当てる。次いで、図11(D)に示すように、冷却後に熱転写体32を引き剥がし、最後に図

11(E)に示すようなパターン5を形成した。

【0069】図12は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図であり、断面を説明する図である。図12(A)に示すように、パターン形成体1にフォトマスク20を用いて露光をし、露光によって未露光部と濡れ性が変化した部位13を形成した。図12(B)に示すように、吐出ノズル35から、円形のパターンに向けて紫外線硬化性樹脂組成物36を吐出する。図12(C)に示すように、未露光部と露光部の濡れ性の相違によって、露光部に吐出した紫外線硬化性樹脂組成物は、界面張力の相違によって盛り上がる。次いで、図12(D)に示すように、硬化用紫外線37を照射することによってマイクロレンズ38を形成することができ

[0070]

【実施例】以下に、実施例を示し本発明を説明する。 実施例 1

グラスカHPC7002(日本合成ゴム)30g、アル キルアルコキシシランであるグラスカHPC402H (日本合成ゴム) 10gを混合し、撹拌装置によって5 分間撹拌した。この溶液をスピンコーティング法によ り、面積が7.5 c m² のガラスからなる基材に塗布 し、150℃の温度で10分間乾燥し、厚さ2μmのナ トリウムイオンブロック層を形成した。次に、グラスカ HPC7002(日本合成ゴム)15g、グラスカHP C402H(日本合成ゴム)5g、チタニアゾル(日産 化学製 TA-15)を混合した。この溶液をスピンコ ーティング法により、ナトリウムイオンブロック層を形 成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で10 分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行 させ、光触媒がオルガノポリシロキサンによって強固に 固定した厚さ3μmの光触媒含有層を有するパターン形 成体を作製した。

【0071】得られたパターン形成体にキセノンランプを6.6 mW/cm^2 の照度で紫外線照射を行い、水に対する接触角の経時変化を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した。結果を図5に示す。図より、接触角が徐々に減少し 10° 以下となることがわかる。また、格子状のマスクを介して紫外線照射することにより、キセノンランプで6.6 mW/cm^2 の照度で6時間照射し、照射部 9° 、未照射部 102° の濡れ性が異なるパターンの形成を行うことができた。

【0072】実施例2

厚さ0.15mmの脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層形成用組成物(関西ペイント製 カンコート90T-25-3094)の20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃において1分間乾燥し、3μmのプライマー層を得た。このプライマー層上に実施例1記載の光触媒含有層を形成し、水なし印刷版原版を得た。次いで、Nd:YAGレーザー(355nm ラ

ムダフィジックStar Line)を用い、記録エネルギーは、300mJ/cm² としてパターン形成を行った。得られた印刷版をオフセット印刷機(アルファー技研製 アルファーニューエース)に取り付け、水なし印刷用インキ(ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍)を用いて、5000枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。また、レーザーに代えて、175線/インチで、2%から98%の網点を有するグラデーションネガフイルムを介してキセノンランプにより露光した点を除いて同様にして印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

【0073】実施例3

シリカゾルであるグラスカHPC7002(日本合成ゴム)3g、アルキルアルコキシシランであるHPC402H(日本合成ゴム)1gを混合し、5分間攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により面積が7.5c m^2 のガラス製の基材に塗布し、膜厚2 μ mのナトリウムイオンブロック層を形成した。

【0074】次にイソプロピルアルコール3g、シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC7002)0.75g、アルキルアルコキシシラン(日本合成ゴム製グラスカHPC402H)0.25g、フルオロアルコキシシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.15gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃に保持しながら撹拌した。その後、酸化チタン(石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K01:固形分濃度10重量%)を2g添加し、さらに30分間撹拌した。

【0075】この分散液を先に作製したナトリウムブロック層を形成した基材にスピンコーティング法により塗布した。これを150℃の温度で10分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノボリシロキサンによって強固に固定化された膜厚3μmの光触媒含有層を形成した。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、Ra=2nmであった。また、格子状のマスクを介して高圧水銀灯を70mW/cm²の照度で2分間紫外線照射をおこない、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した結果を表4に示す。

【0076】実施例4

実施例3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシラン(東芝シリコーン製TSL8113)0.4g、フルオロアルコキシシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド

のイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.15g、 酸化チタン(石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-KO1:固形分濃度10重量%)を2g添加混合した。 得られた分散液を20分間、100℃に保ちながら攪拌 した。この分散液をスピンコーティング法によりナトリ ウムイオンブロック層を形成した基材上に塗布した。こ れを150℃の温度で10分間乾燥させることにより加 水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロ キサン中に強固に固定化された厚さ3μmの光触媒含有 層を形成することができた。得られた光触媒含有層の表 面の平均粗さを、実施例3と同様に、触針法により測定 したところ、Ra=2nmであった。また、光触媒含有 層上に格子状のマスクを介して高圧水銀灯を70mw/ cm² の照度で2分間紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学 製 CA- Z型)により測定した結果を表4に示す。

【0077】実施例5

ポリカーボネート基材上に、実施例4に記載と同様にス ピンコートによって厚さO.3µmの光触媒含有層を形 成し、光触媒含有層上に、501p/mmの解像度のチ ャートマスクを介して高圧水銀灯を70mW/cm²の 照度で2分間紫外線照射を行った。得られた光触媒含有 層上に、表面張力が既知の種々の液体を滴下して、接触 角を接触角測定器(協和界面科学製 CA-Ζ型)によ って測定し、Zismanプロットによって臨界表面張 力を求めたところ、未露光部の臨界表面張力は14.6 mN/m、露光部では72.3mN/mであった。次い で、水なし平版インキ(ザ・インクテック製 インクテ ックウォーターレスS藍)をRIテスター(石川島産業 機械製 RI-2型)を用いて、露光済み光触媒含有層 上に全面塗布した。図6に示すように、未露光部は、挽 油性によりインキがはじき、露光部のみに選択的に塗布 され、透明なポリカーボネートの基材2上に光触媒層4 を介して501p/mmの藍色ストライプ状のパターン 18が得られた。

【0078】実施例6

シリカゾルであるグラスカHPC7002(日本合成ゴム)3g、アルキルアルコキシシランであるHPC402H(日本合成ゴム)1gを混合し、5分間攪拌した。この溶液をスピンコーティング法により厚さ0.15mmの脱脂したアルミニウム板上に塗布し、膜厚2μmのプライマー層を得た。次いで、このプライマー層上にし、東施例3および4記載の光触媒含有層を形成し、水なし印刷版原版を得た。次いで、Nd:YAGレーザー(355nm ラムダフィジックStar Line)を用い、記録エネルギーは、200mJ/cm²としてパターン形成を行った。得られた印刷版をオフセット印刷基(アルファー技研製 アルファーニューエース)に取り付け、水なし印刷用インキ(ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS藍)を用いて、5000枚/

時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。また、レーザーに代えて、175線/インチで、2%から98%の網点を有するグラデーションネガパターンを介して高圧水銀灯を70mW/cm²の照度で2分間紫外線照射を行って同様に印刷特性を評価したところ良好な印刷物が得られた。

【0079】実施例7

実施例3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を 作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシ ラン(東芝シリコーン製TSL8113)2.2g、フ ルオロアルコキシシラン (トーケムプロダクツ製 MF -160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピ ル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド のイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.15g、 酸化チタン粉末(石原産業製 ST-21 平均粒径2 Onm) O. 2gを混合した。得られた分散液を20分 間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピ ンコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を 形成した基材上に塗布した。これを150℃の温度で1 〇分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進 行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化 された厚さ3μmの光触媒含有層を形成することができ た。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、触針法 により測定したところ、Ra=4nmであった。また、 光触媒含有層上に格子状のマスクを介して、高圧水銀灯 を70mW/cm²の照度で5分間紫外線照射を行い、 水およびnーオクタンに対する接触角を接触角測定器 (協和界面科学製 CA-Z型)により測定した結果を 表4に示す。

【0080】実施例8

【0081】得られた遮光性組成物の表面張力を表面張力計(協和界面科学製 PD-Z型)で測定したところ、37.5mN/mであった。これをブレードコーターによって、ブレード間隙40μm、速度0.6m/分で露光済み光触媒層上に全面塗布した。図7に示すよう

に、未露光部は遮光性組成物をはじき、露光部のみに選択的に塗布され、100℃で30分間加熱することにより、ガラスからなる基材2上に光触媒層4を介して格子状の遮光性パターン19が得られた。

【0082】実施例9

実施例3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を 作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシ ラン (東芝シリコーン製TSL8113) 2.2g、フ ルオロアルコキシシラン (トーケムプロダクツ製 MF -160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピ ル] - N - エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド のイソプロビルエーテル50重量%溶液)0.15g、 酸化チタン粉末(石原産業製 ST-21 平均粒径2 〇 n m) 〇. 2gを混合した。得られた分散液を20分 間、100℃に保ちながら撹拌した。この分散液をスピ ンコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を 形成した基体上に塗布した。これを150℃の温度で1 〇分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進 行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化 された厚さ3µmの光触媒含有層を形成することができ た。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、実施例 1と同様に、触針法により測定したところ、Ra=4n mであった。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを 介して、高圧水銀灯を70mW/cm²の照度で5分間 紫外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触 角を接触角測定器(協和界面科学製 CA-Ζ型)によ り測定した結果を表4に示す。

【0083】実施例10

実施例3と同様の方法でガラス基材上にナトリウムイオンブロック層を形成した。次いで、実施例9と同様の方法で器法で光触媒含有層を形成し、実施例9と同様の方法で露光を行った。未露光部および露光部をX線光電子分光装置(V.G.Sientific社ESCALAB22O-I-XL)によって元素分析を行った。シャリーのバックグラウンド補正、スコフィールドの相対感度係数補正により定量計算を行い、得られた結果をSiを10Oとした場合の重量による相対値で表1に示す。

[0084]

【表1】

С O Τi F Si 未露光部 100 98 179 21 40 露光部 100 2 1 220 20 【0085】露光により、炭素およびフッ素量の割合が 減少し、酸素の割合が増加することを示しており、実施 例9の結果から、水に対する接触角が減少していること を考慮すれば、露光の結果、ケイ素原子に結合していた メチル基、フルオロアルキル基等の有機基が、水酸基等 の酸素含有基に置換されたものと考えられる。

【0086】実施例11

実施例3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を

作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシ ラン (東芝シリコーン製TSL8113) 0. 4g、フ ルオロアルコキシシラン (トーケムプロダクツ製 MF -160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピ ル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド のイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.75g、 酸化チタン(石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-K01:固形分濃度10重量%)2gを混合した。得ら れた分散液を60分間、100℃に保ちながら攪拌し た。この分散液をスピンコーティング法によりナトリウ ムイオンブロック層を形成した基体上に塗布した。これ を150℃の温度で10分間乾燥させることにより加水 分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキ サン中に強固に固定化された厚さ3μmの光触媒含有層 を形成することができた。また、光触媒含有層上に格子 状のマスクを介して高圧水銀灯を70mW/cm²の照 度で10分間紫外線照射を行い、水および n ーオクタン に対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製 CA - 2型)により測定した結果を表4に示す。

【0087】実施例12

実施例4と同様の方法で、厚さ0.3 μ mの光触媒含有層を形成した。 100μ mのピッチの遮光層を有するマスクを介して、高圧水銀灯を $70mW/cm^2$ の照度で2分間紫外線照射を行った。カラーフィルターの着色画素形成用の感光性樹脂組成物をディスペンサー(EFD社製 1500XL)によって滴下すると露光部に濡れ広がり、画素を形成することができた。

【0088】実施例13

イソプロピルアルコール3g、オルガノシラン(東芝シ リコーン製TSL8113) O. 3g、フルオロアルコ キシシラン (トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エ チルパーフルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピ ルエーテル50重量%溶液) 0.45g、酸化チタン (石原産業製 酸化チタン塗布用液 ST-KO1:固 形分濃度10重量%)2gを混合した。得られた分散液 を20分間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散 液をスピンコーティング法により厚さ0.3mmのアル ミニウム基材上に塗布した。これを150℃の温度で1 O分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進 行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化 された厚さ O. 5 μmの光触媒含有層を形成した。得ら れたパターン形成体を熱板上で種々の温度に加熱した状 態で、超高圧水銀灯(ウシオ電機製 UXM-350 O、ML-40D型ランプハウス)から、熱線を取り除 いて、241nm~271nmの紫外光のみを、8.1 mW/cm²の強度で300秒間照射し、水に対する接 触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)によ り測定した結果を表2に示すように、加熱によって光触 媒反応が促進されることを示している。

[0089]

【表2】

	蘇光前	露光後
25℃	130°	118°
60℃	130°	40°
1.00℃	130°	5°以下

【0090】実施例14

実施例3と同様の方法で、縦10cm、横10cmの石 英ガラス上に、光触媒含有層を形成した。光透過部の大 きさが150µm×300µmで、30µmの間隔に配 置されたネガ型のフォトマスクを、パターン形成体上 に、密着および100μmの間隙を設けて配置して高圧 水銀灯で、320nm~390nmの紫外光を70mW /cm² の照度で2分間照射した後に、水に対する接触 角を接触角測定器(協和界面科学製 CA- Z型)によ り測定し、結果を表3に示す。

[0091]

【表3】

密着したもの

100μmの間隙を設けたもの

【0092】実施例15

実施例14と同様に100μmの間隙を設けるととも に、パターン形成体の露光面上に空気を吹き付けた状態 で同様に露光すると、露光部は70秒間で、水の接触角 が5°以下となった。

【0093】実施例16

縦10cm、横10cm、厚さ0.1cmのガラス基材

カーボンブラック(三菱化学工業製 #25) 20重量部 エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井デュポンポリケミカル製)10重量部 10重量部 カルナバワックス

未露光部

113°

113°

からなる熱溶融性インキ組成物層を形成したインキリボ ンをパターン露光した光触媒含有層上に密着させて、9 O℃に加熱した後に、150mm/秒の速度で、70度 の角度でインキリボンを引き剥がした。パターン形成体 の未露光部にはインキは付着せず、露光部のみにインキ が転写され、遮光性のパターンを形成することができ

【0094】実施例17

縦10cm、横10cm、厚さ0.1cmのガラス基材 上に、実施例10と同様に、プライマー層、光触媒含有 層を形成したパターン形成体を作製した。得られたパタ ーン形成体に5µmの幅の線を線幅と同じ間隔を設けて 形成したフォトマスクを介して、高圧水銀灯から、32 0~390nmの紫外光を70mW/cm² の照度で7 分間照射した。次いで、光照射したパターン形成体を化 学めっき用のセンシタイザー液(上村工業製 ガラス・ セラミック用S-10X)を希釈した12.5m1/1 の濃度の液に25℃において20秒間揺動しながら浸漬 した後に、水洗後、還元触媒付与液(上村工業製 パラ ジウムコロイド触媒 A-10X)を希釈した12.5 m1/1の濃度の液に25℃において20秒間揺動しな。 がら浸漬した後に、80℃の無電解ニッケルめっき液

(上村工業製 ニムデンLPX)に1時間揺動浸漬処理 することによって、露光部に膜厚O.5µmのニッケル 層を形成することができた。

【0095】更に、90℃の無電解金めっき浴(上村工

5°以下 上に、実施例10と同様に、プライマー層、光触媒含有 層を形成した。縦、横が100μmの遮光部を20μm の間隔で形成したフォトマスクを介して、高圧水銀灯か ら、320nm~390nmの紫外光を70mW/cm 2 の照度で7分間照射した。次いで、厚さ10μmのポ リエステルフィルム上に、熱溶融性インキ層として、以 下の組成

パラフィンワックス(日本精蝋製 HNP-11) 60重量部

露光部

97°以下

業製 ELGB511)に、5分間揺動しながら浸漬し て、ニッケルパターン上に厚さ0.1μmの金層を形成 し、更に60℃の厚付用無電解金めっき浴(上村工業製 GOBEL2M)に1時間揺動しながら浸漬して、膜 厚2 μ m の 金を 形成 した。

【0096】実施例18

縦10cm、横10cm、厚さ0.1cmの石英ガラス 基材上に、実施例4と同様の組成物をスピンコートして 膜厚O.4μmの光触媒層を形成した。次いで、開口部 が23μm×12μmの長方形のパターンを形成したフ ォトマスクを介して水銀ランプにより70mW/cm² の照度で90秒間露光し、光触媒含有層上に表面エネル ギーの高い長方形のパターンが形成された透明基材を得 た。

【0097】次いで、得られた透明基材の全面に真空度 1×10⁻⁵Torr、蒸着速度1nm/秒の速度で以下 の化学構造式を有するペリレン系顔料の薄膜を真空蒸着 した。次いで、薄膜の表面をアセトンにて洗浄したとこ ろ、露光部と未露光部の接着性の違いにより、未露光部 のみ蒸着膜が剥離し、23μm×12μmの長方形の赤 色顔料の長方形のパターンを形成することができた。

[0098]

【化4】

【0099】実施例19

厚さ 100μ mのポリイミドフィルム上に、実施例4と同様の組成物をスピンコートして膜厚 0.4μ mの光触媒含有層を形成した。これに、幅 50μ mで描画された回路パターンを有するネガ型フォトマスクを介して、水銀ランプにより $70mW/cm^2$ の照度で90秒間露光し、光触媒含有層上に表面エネルギーの高い部分が形成された透明基材を得た。

【0100】次いで、得られた透明基材の全面に真空度 1×10⁻⁵ Torr、蒸着速度4nm/秒の速度でアルミニウムを真空蒸着した。次いで、アルミニウム薄膜の表面を、セロハン粘着テープ(セキスイ製JIS Z 1522)によって135度、300mm/秒の速度で引き剥がしたところ、露光部と未露光部のアルミニウム薄膜の接着性の違いにより露光部と未露光部のアルミニウム薄膜と透明基材との接着性の違いにより、未露光部のみ蒸着膜が剥離し、幅50μm、膜厚0.1μmの幅の回路の形成された回路パターンを得ることができた。

【0101】実施例20

石英ガラス上に、実施例4と同様の組成物をスピンコートして膜厚 0.3μ mの光触媒含有層を形成した。光触媒含有層上に開口部直径5mmのマスクを介して、水銀ランプにより70mW/cm²の照度で2分間紫外線照射を行った。

【0102】得られた光触媒含有層上に、表面張力が既知の種々の液体を滴下して、接触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)によって測定して、Zismanプロットによって臨界表面張力を求めたところ、未露光部の臨界界面張力は、14.6mN/m、露光部では72.3mN/mであった。次いて、紫外線硬化型モノマー(荒川工業製 ビームセット770)100重量部、硬化開始剤(チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア1700)5重量部を混合した組成物を作製した。

【0103】得られた紫外線硬化型モノマー組成物の表面張力を表面張力計(協和界面科学製 PD-Z型)によって測定したところ、35mN/mであった。また、粘度を粘度計(秩父小野田製 CJV5000)にて測定したところ、4.3mPa・秒であった。この紫外線

硬化型モノマーを、露光済みの光触媒含有層上にスピンコートによって全面塗布した。未露光部は、紫外線硬化型モノマー組成物を反撓し、露光部のみに選択的に塗布された。次いで、高圧水銀灯により70mW/cm²の照度で3分間紫外線照射したところ、紫外線で硬化した樹脂の直径5mmの円形パターンが得られた。

【0104】比較例1

市販のオフセット印刷用原版でサーマルプレートPearl dry(Presstek製)を用いて実施例3と同様に特性を評価をし、その結果を表4に示す。

【0105】比較例2

市販のオフセット印刷用原版で水なしオフセット版 H GII(東レ製)を用いて実施例3と同様に特性を評価をし、その結果を表4に示す。

【0106】比較例3

フルオロアルキルシランを用いなかった点を除き実施例 4と同様の方法で光触媒含有層を形成し、実施例4と同様にして光触媒含有層の特性を評価し、その結果を表4 に示す。

【0107】比較例4

実施例3と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を 作製し、次にイソプロピルアルコール3g、オルガノシ ラン (東芝シリコーン製TSL8113) 2.2g、フ ルオロアルコキシシラン (トーケムプロダクツ製 MF -160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピ ル] - N - エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド のイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.15g、 酸化チタン粉末(石原産業製 ST-41 平均粒径5 0 nm) 0.2gを混合した。得られた分散液を20分 間、100℃に保ちながら攪拌した。この分散液をスピ ンコーティング法によりナトリウムイオンブロック層を 形成した基体上に塗布した。これを150℃の温度で1 O分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応を進 行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定化 された厚さ3μmの光触媒含有層を形成することができ た。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを、実施例 1と同様に、触針法により測定したところ、Ra=30 mであった。また、光触媒含有層上に格子状のマスクを 介して高圧水銀灯を70mW/cm²の照度で5分間紫 外線照射を行い、水およびn-オクタンに対する接触角 を接触角測定器(協和界面科学製 CA-Z型)により 測定した結果を表4に示す。

【0108】 【表4】

露光部

未露光部

	水	nーオクタン	水	n -オクタン
実施例3	5°以下	5°以下	113°	16.°
実施例4	5°以下	5°以下	107°	47°
実施例7	5°以下	5°以下	105°	40°

実施例9	5°以下	5°以下	100°	30°
実施例11	5°以下	5°以下	151°	77°
比較例1	84°	5°以下	105°	11°
比較例2	104°	5°	116°	13°
比較例3	5°以下	5°以下	86°	10°
比較例4	10°	10°	105°	26°

【0109】実施例21

厚さ0.15mmの脱脂したアルミニウム板上に、プラ イマー層形成用組成物(関西ペイント製 カンコート9 OT-25-3094)の20重量%ジメチルホルムア ミド溶液を塗布し、200℃において1分間乾燥し、3 μmのプライマー層を得た。次いで、イソプロピルアル コール3g、オルガノシラン(東芝シリコーン製TSL 8113)4.2g、酸化チタン粉末(石原産業製 S T-01 平均粒径7nm) O. 2gを混合した。得ら れた分散液を60分間、100℃に保ちながら攪拌し た。この分散液をスピンコーディング法によりプライマ ー層を形成した基体上に塗布した。これを150℃の温 度で5分間乾燥させることにより加水分解、重縮合反応 を進行させ、膜形成を行った。次いで、高圧水銀灯を7 OmW/cm² の照度で10分間紫外線照射を行い、水 およびn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協 和界面科学製 CA-Z型)により測定した結果を表5 に示す。

【0110】 【表5】

	照射前	照射後
水	7 2°	0 °
n -オクタン	5°以下	5°以下

【0111】また、この水あり平版印刷版原版に175線/インチで2%から98%の網点を有するグラデーションボジマスクを介して上記水銀ランプにより露光し、パターンを形成した。次いで、得られた印刷版をオフセット印刷機(アルファー技研製 アルファーニューエース)に取り付け、印刷インキ(ザ・インクテック製 エイクロス紅)および湿し水(日研化学製 クリーンエッチ液20倍水希釈)を用いて5000枚/時の印刷速度で、コート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

【0112】実施例22

テトラエトキシシランSi $(OC_2H_6)_4$ の2.7g、エタノール38.7g、2N塩酸4.5gを混合し、1O分間撹拌した。この溶液をスピンコーティング法により、基材に塗布し、80℃の温度で30分間乾燥し、厚さ0.2 μ mのナトリウムイオンブロック層を形成した。テトラエトキシシランSi $(OC_2H_6)_4$ 0.62g、チタニアゾル(日産化学製 TA-15)0.96g、エタノール26.89g、純水0.32gを混合し、10分間撹拌した。この分散液をスピンコーティング法により、ナトリウムイオンブロック層を形成した基

材上に塗布した。これを150℃の温度で30分間乾燥することにより、加水分解、重縮合反応を進行させ、高表面エネルギーであり、光触媒がシリカ中に強固に固定された厚さ0.2μmの光触媒含有組成物層を作製し、試料1とした。次に、オリーブ油をシクロヘキサノンに溶解した5重量%の濃度の溶液をスピンコーティング法により試料1の光触媒含有組成物層上に、塗布量が1g/m²となるように塗布し、80℃の温度で10分間乾燥し、低表面エネルギーの有機物層を作製し、試料2とした。

【 O 1 1 3 】得られた試料1および試料2に水銀灯を2 3 0 mW/c m² の照度で5分間紫外線照射を行い、水に対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製 C A - Z型)により測定した。結果を表6に示す。試料2の有機物層が光触媒作用により、分解除去され、有機物の塗布前の試料1の状態に戻ることがわかり、親水性を有する層を形成した試料1については、光照射の前後において、ほとんど濡れ性には変化しなかった。

【0114】 【表6】

	照好间	照射後
試料1	8°	7°
試料?	47°	7°

【0115】また、試料1表面上にポリビニルアルコール(日本合成化学製 ゴーセノールAH-26)2重量%水溶液を厚さ 0.2μ mでスピンコーターにより塗布後、80で45分間加熱し膜形成を行った。次いで、水銀灯により230mW/cm²の照度で8分間紫外線照射を行い、水の接触角を接触角測定器(協和界面科学製 CA-Z型)により測定したところ、露光前は62。、露光後は5°以下であった。

【0116】実施例23

両末端水酸基ボリジメチルシロキサン(重合度700)94.99重量%、メチルトリアセトキシシラン5重量%、ジブチル錫ジラウリルレート0.01重量%をアイソパーE(エクソン社製)に溶解した5重量%の濃度の溶液をスピンコーティング法により実施例22に記載の試料1上に膜厚0.2μmとなるように塗布し、100℃の温度で10分間乾燥し膜形成した。次いで、水銀灯で50mW/cm²の照度で1分間照射したところ、水の接触角にして130°から5°以下に濡れ性が変化した。

【0117】厚さ0.15mmの脱脂したアルミニウム 板上に、プライマー層形成用組成物(関西ペイント製 カンコート90T-25-3094)の20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃において1分間乾燥し、3μmのプライマー層を得た。次いで、このプライマー層の上に、実施例22記載の光触媒含有層および濡れ性の変化する物質層を形成し、水なし印刷版原版を得た。

【0118】次いで、Nd:YAGレーザー(355nm ラムダフィジックStar Line)を用い、記録エネルギーは、200mJ/cm² としてパターン形成を行った。得られた印刷版をオフセット印刷機(アルファー技研製 アルファーニューエース)に取り付け、水なし印刷用インキ(ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS黄)を用いて、5000枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

【0119】実施例24

【0120】次いで、チタニア層上に実施例23と同様の濡れ性が変化する層を形成し、501p/mmの解像度のチャートマスクを介して水銀灯で50mW/cm²の照度で2分間照射した。次いで、水なし印刷用インキ(ザ・インクテック製 インクテックウォーターレスS黄)を、RIテスター(石川島産業機械製 RI-2型)を用いて、得られた露光済みパターン形成体上に全面塗布した。その結果、未露光部は挽油性によりインキをはじき、露光部のみに選択的に塗布されたた黄色のパターンが得られた。

【0121】実施例25

実施例1と同様の方法でナトリウムイオンブロック層を有するガラス基材を作製した。次に、界面活性剤(日本サーファクタント工業製 BL-2)0.14g、テトラエトキシシランSi(OC₂H6)。0.62g、チタニアゾル(日産化学製 TA-15)0.96g、エタノール26.89g、水0.32gを混合し、10分散液をスピンコーティング法により、厚さ0.2μmのナトリウムイオンブロック層を有分間、に変布した。次いで、150℃の温度で30分間、大触媒および界面活性剤がシリカ中に強固に固定された厚さ0.2μmの光触媒含有組成物層を作製した。そられた試料に、キセノンランプを3mW/cm²の照度で紫外線照射を行い、水に対する接触角の経時変化を

接触角測定器(協和界面科学製 CA-2型)により測定した。結果を図8に示す。図より、照射前63°であった接触角が照射時間とともに減少し、約80分間で6°まで下がることが確認された。

【0122】実施例26

シリカゾルであるグラスカHPC7002(日本合成ゴム)3g、アルキルアルコキシシランであるHPC40 2H(日本合成ゴム)1gを混合し、5分間攪拌した。 この溶液をスピンコーティング法により厚さ0.15mmのアルミニウム製の基材に塗布し、膜厚2μmのプライマー層を形成した。

【0123】次いで、プライマー層上に実施例23記載の光触媒含有層を形成し、印刷版原版を得た。得られた印刷版原版を水あり平版印刷版原版として、175線/インチで2%から98%の網点を有するグラデーションポジフイルムを介して上記キセノンランプにより露光し、パターンの形成をした。次いで得られた印刷版をオフセット印刷機(アルファー技研製 アルファーニューエース)に取り付け、オフセット印刷用インキ(ザ・インクテック製 エイクロス紅)および湿し水を用いて、5000枚/時の印刷速度でコート紙に印刷を行ったところ2万枚の良好な印刷物が得られた。

【0124】実施例27

石英ガラス製の透明基材上に、実施例4と同様の組成物をスピンコーティングによって膜厚0.4 μ mの光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径9 μ mの円形パターンを有するマスクを介して水銀灯により70 μ C μ C の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

【0125】水溶性紫外線硬化性エステルアクリレート 樹脂(荒川工業製 AQ-7)1000g、硬化開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア18 4)50g、水25gを混合し、3分間撹拌した。得ら れた混合液をマイクロシリンジにて、透明基材上に形成 された濡れ性の異なる円形パターンの中心に30μ1を 滴下した。次いで、水銀灯により70mW/cm²の照 度で10秒間照射して、直径9mm、焦点距離45mm のレンズを作製した。

【0126】実施例28

石英ガラス製の透明基材上に、実施例4と同様の組成物をスピンコーティングによって膜厚0.4μmの光触媒含有層を形成した。次いで、開口部直径1mmの円形パターンを有するマスクを介して水銀灯により70mW/cm²の照度で90秒間露光し、表面に濡れ性の高い円形パターンが施された透明基材を得た。

【0127】水溶性紫外線硬化性エステルアクリレート 樹脂(荒川工業製 AQ-7)1000g、硬化開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ製イルガキュア18 4)50g、水125gを混合し、3分間撹拌した。得 られた混合液をスピンコーティングによって、透明基材 上に形成された濡れ性の異なる円形パターン上に膜厚2 0μ mの厚さで塗布したところ、円形部分のみに混合液が付着した。次いで、水銀灯により $70\,\mathrm{mW/c\,m^2}$ の照度で3秒間照射して、直径 $1\,\mathrm{mm}$ 、焦点距離 $2.5\,\mathrm{mm}$ のレンズを作製した。

【0128】実施例29

厚さ0.23mmの脱脂したアルミニウム板をプライマー(関西ペイント製金属用プライマー塗料 カンコート90T-25-3094)20重量%ジメチルホルムアミド溶液を塗布し、200℃で1分間乾燥し、3μmのプライマー層を形成した。次いで、このプライマー層の上に、両末端OH変性ポリジメチルシロキサン(信越化学製 X-22-160AS 官能基当量112)9 g、架橋剤(ポリイソシアネート 日本ポリウレタン製コロネートし)1g、ジラウリル酸ブチル錫0.05g、酸化チタン粉末(石原産業 ST-01 粒径7nm)1g、1,4-ジオキサン5g、イソプロパノール5gからなる組成物を塗布し、120℃で2分間乾燥し、厚さ1μmの光触媒含有層を形成し、印刷版原版を得た。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、Ra=2nmであった。

【0129】次いで、248nmのエキシマーレーザを 200m J/ cm^2 の強度で照射し、パターンを形成 し、光触媒反応を起こした。この照射部に水及Un-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製 Un-0 CA-Z型)により測定したところ濡れ性の差違を確認 することができた。その測定結果を表7に示す。

【0130】実施例30

実施例29で作製した印刷版をオフセット印刷機(小森スプリント4色機)に取りつけ、印刷インキ(大日本インキ化学工業製ドライオカラー藍インキ)を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

【0131】実施例31

実施例29と同様の方法で、厚さ0.23mmのアルミニウム基板上に、プライマー層を形成し、次いで、このプライマー層の上に、両末端OH変性ポリジメチルシロキサン(信越化学製 X-22-160AS)8g、ポリジメチルシロキサン(信越化学製 KF96)1g、架橋剤(ポリイソシアネート 日本ポリウレタン製 コロネートし)1g、ジラウリン酸ジブチル錫0.05g、酸化チタン粉末(石原産業 ST-01 粒径7nm)1g、トルエン5g、イソプロパノール5gからなる組成物を塗布し、150℃で2分間乾燥し、厚さ1μmの光触媒含有層を形成し、印刷版原版を得た。得られた光触媒含有層の表面の平均粗さを触針法により測定したところ、Raは2nmであった。

【0132】次いで、248 nmのエキシマーレーザを200mJ/cm²の強度で照射し、パターンを形成し、光触媒反応を起こした。光照射部の水及びn-オクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製C

A-Z型)により測定したところ濡れ性の差違を確認することができた。その測定結果を表7に示す。また、実施例30と同様に、印刷版をオフセット印刷機(小森スプリント4色機)に取りつけ、印刷インキ(大日本インキ化学工業製ドライオカラー藍インキ)を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

【0133】実施例32

シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC700 2)3g、アルキルアルコキシシラン(日本合成ゴム製 HPC402日) 1gを混合し、5分間撹拌した。こ の溶液をスピンコーティング法により面積が7.5cm 2 のガラス製の基材に塗布し、膜厚2μmのナトリウム イオンブロック層を形成した。次にイソプロピルアルコ ール3g、シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHP C7002) 0. 75g、アルキルアルコキシシラン (日本合成ゴム製 グラスカHPC402H) 0.25 g、フルオロアルコキシシラン(トーケムプロダクツ製 MF-160E: N-[3-(トリメトキシシリル) プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスルホン アミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液)0.1 5gを混合した。得られた分散液を20分間、100℃ に保持しながら撹拌した。その後、酸化チタン(石原産 業製 酸化チタン塗布用液 ST-KO1: 固形分濃度 10重量%)を2g添加し、さらに30分間撹拌した。 この分散液を先に作製したナトリウムブロック層を形成 した基材上にスピンコーティング法により塗布した。こ れを150℃の温度で10分間乾燥することにより、加 水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリ シロキサンによって強固に固定化された膜厚3μmの光 触媒含有層を形成した。

【O134】次いで、光触媒含有層上に、両末端OH変 性ポリジメチルシロキサン(信越化学製 X-22-1 60AS) 1g、シリカゾル(日本合成ゴム製 グラス カHPC7002)2g、アルキルアルコキシシラン (日本合成ゴム製 HPC402H)1gを混合し5分 間攪拌した分散液を塗布し、これを150℃の温度で2 O分間乾燥し、乾燥膜厚がO.5 μmのパターン形成体 を得た。得られたパターン形成体の表面の平均粗さを触 針法により測定したところ、Ra=2nmであった。次 いで、365nmのYAGレーザを200mJ/cm2 の強度で照射し、パターンを形成し、光触媒反応を起こ した。光照射部の水及びn-オクタンに対する接触角を 接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定 し、測定結果を表7に示す。また、実施例27と同様 に、印刷用原版をオフセット印刷機(小森スプリント4 色機)に取りつけ、印刷インキ(大日本インキ化学工業 製ドライオカラー藍インキ)を用いてコート紙に印刷を 行ったところ良好な印刷物が得られた。

【0135】実施例33

実施例29と同様の方法で、厚さ0.23mmのアルミ

ニウム基板上に、プライマー層を形成し、このプライマ 一層の上に、エマルジョン型の付加反応型ポリジメチル シロキサン(信越化学製 КМ-768 有効成分30 %) 0.76g、水1.34g、酸化チタンゾル(石原 産業 STS-01 粒径7nm)1g、付加反応型用 触媒(PM-6A)0.008g、付加反応型用触媒 (PM-6B) 0.012gを混合して、塗布後160 ℃で1分間乾燥し、厚さ1μmの光触媒含有層を得た。 また、マスクを密着させ高圧水銀灯を70mw/cm² の照度で10分間紫外線照射をおこない、光触媒反応を させた後に、水およびn-オクタンに対する接触角を接 触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定し た結果を表7に示す。

【0136】実施例34

厚さり、23mmの脱脂したアルミニウム板上にプライ マー (関西ペイント製金属用プライマー塗料 カンコー ト90T-25-3094)20重量%ジメチルホルム アミド溶液を塗布し、200℃で1分間乾燥し、3µm のプライマー層を形成した。シリカゾル(日本合成ゴム 製 グラスカHPC7002)3g、アルキルアルコキ シシラン (日本合成ゴム製 HPC402H) 1 gを混 合し、攪拌機により5分間攪拌した。先に形成したプラ イマー層上にこの溶液をブレードコーターで塗布し、1 ○○℃で10分間乾燥を行った。

【0137】次にイソプロピルアルコール3g、シリカ ゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC7002 固形 分12%) 0.75g、アルキルアルコキシシラン(日 本合成ゴム製 HPC402H 固形分50%) 0.2 5g、フルオロアルコキシシラン(トーケムプロダクツ 製 MF-160E:N-[3-(トリメトキシシリ ル)プロピル]-N-エチルパーフルオロオクタンスル ホンアミドのイソプロピルエーテル50重量%溶液) O. 15g、ジメトキシジメチルシラン(東芝シリコー ン製 TSL8112) 0.15gを混合した。この溶 液を20分、100℃に保ちながら攪件した。その後、 酸化チタン塗布溶液(石原産業製 ST-K01: 固形 分濃度10%)2gを添加し、更に30分間撹拌し、得 られた分散液をスピンコーティングにより塗布した。 次いで、150℃で10分間乾燥することにより、加水 分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノポリシ ロキサンによって強固に固定化された膜厚3μmの層を 形成してパターン形成体を得た。 形成された層中のジ メチルシロキサン単位は40%であった。また、得られ たパターン形成体を触針法により測定したところ表面粗 さRaは2nmであった。

【0138】次いで、このパターン形成体に格子状のマ スクを介して高圧水銀灯で70mW/cm2の照度で5 分間紫外線照射を行い、水及びn-オクタンに対する接 触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)によ り測定した結果を表1に示す。 また、パターンを形成

したパターン形成体をオフセット印刷機(小森スプリン ト4色機)に取付けて、水なし印刷インク(大日本イン キ化学工業製 ドライオカラー藍インク)を用いてコー ト紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

【0139】実施例35

実施例34と同様の方法で作製したパターン形成体に、 355nmのYAGレーザーを200mJ/cm²の強 度でパターン状に照射して光触媒反応を行った。 光照 射部の水およびn-オクタンに対する接触角を接触角測 定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した結果 を表7に示す。また、パターンを形成したパターン形成 体をオフセット印刷機(小森スプリント4色機)に取付 けて、水なし印刷インク(大日本インキ化学工業製 ド ライオカラー藍インク)を用いてコート紙に印刷を行っ たところ良好な印刷物が得られた。

【0140】実施例36

光触媒含有層に用いたジメトキシジメチルシラン(東芝 シリコーン製 TSL8112)の量を0.03gとし て、ジメチルシロキサン単位を10%とした点を除き実 施例31と同様にしてパターン形成体を作製し、実施例 31と同様に評価をし、その結果を表7に示す。また、 実施例31と同様にしてコート紙に印刷を行ったところ 地汚れがない良好な印刷物が得られた。

【0141】実施例37

厚さり、23mmの脱脂したアルミニウム板上にプライ マー (関西ペイント製金属用プライマー塗料 カンコー ト90T-25-3094)20重量%ジメチルホルム アミド溶液を塗布し、200℃で1分間乾燥し、3µm のプライマー層を形成した。シリカゾル(日本合成ゴム 製グラスカHPC7002)3g、アルキルアルコキ シシラン(日本合成ゴム製 HPC402H)1gを混 合し、攪拌機により5分間攪拌した。先に形成したプラ イマー層上にこの溶液をブレードコーターで塗布し、1 00℃で10分間乾燥を行った。

【0142】次にイソプロピルアルコール3g、シリカ ゾル (日本合成ゴム製 グラスカHPC7002)0. 75g、アルキルアルコキシシラン (日本合成ゴム製 HPC402H) 0. 25g、フルオロアルコキシシラ ン (トーケムプロダクツ製MF-160E:N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N-エチルパーフ ルオロオクタンスルホンアミドのイソプロピルエーテル 50重量%溶液) 0.15g、ジメトキシジメチルシラ ン0.30gを混合した。この溶液を20分間、100 ℃に保ちながら攪件した。その後、酸化チタン塗布溶液 (石原産業製ST-K01:固形分濃度10%)2gを 添加し、更に30分間攪拌し、得られた分散液をスピン 塗布によって塗布した。さらに、得られた層上に、イソ プロピルアルコール3g、シリカゾル(日本合成ゴム製 グラスカHPC7002)3g、アルキルアルコキシ シラン(日本合成ゴム製 HPC402H)1gを混合

し、5分間攪件した。得られた分散液を塗布して0.2 μmの塗布層を形成しパターン形成体を得た。

【0143】次いで、得られたパターン形成体に格子状のマスクを介してYAGレーザーで200mJ/cm²のエネルギー密度で露光を行ってパターンを形成した印刷版を作製した。水及びnーオクタンに対する接触角を接触角測定器(協和界面科学製CA-Z型)により測定した結果を表1に示す。また、パターンを形成したパターン形成体をオフセット印刷機(小森スプリント4色機)に取付けて、水なし印刷インク(大日本インキ化学工業製 ドライオカラー藍インク)を用いてコート紙に印刷を行ったところ良好な印刷物が得られた。

【0144】比較例5

基材をプライマーによって処理しなかった点を除き、実施例29と同様に刷版済みの印刷版を作製し、実施例30と同様に印刷機に取り付けたところアルミ基材から部分的に光触媒含有層が剥がれ落ち密着性が不十分であった。また、カッターによってクロスカットをしたメンディングテープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ)によって剥離試験をおこなったところプライマー層があるものは剥離を起こさないが、プライマー層がないものは剥離を起こした。

【0145】比較例6

市販のオフセット印刷用原版でサーマルプレートPearl dry(Presstek製)を用いて実施例2

9と同様に特性を評価をし、その結果を表7に示す。

【0146】比較例7

市販のオフセット印刷用原版で水なしオフセット版 H G I I (東レ製)を用いて実施例29と同様に特性を評価をし、その結果を表7に示す。

【0147】比較例8

光触媒含有層に用いたジメトキシジメチルシラン(東芝シリコーン製 TSL8112)の量を0.2gとして、ジメチルシロキサン単位を50%とした点を除き実施例34と同様にしてパターン形成体を作製し、光触媒含有層の表面の膜面を触針法によって測定したところ表面粗さRaは500nmであり、光触媒含有層の表面が乱れ、印刷用の版面を作製することができなかった。

【0148】比較例9

光触媒含有層に用いたジメトキシジメチルシラン(東芝シリコーン製 TSL8112)の量を0.01gとして、ジメチルシロキサン単位を5%とした点を除き実施例31と同様にしてパターン形成体を作製し、実施例31と同様に評価をし、その結果を表7に示す。また、触針法によって測定した表面粗さRaは、50nmであった。また、実施例34と同様にしてコート紙に印刷を行ったところ地汚れが生じた。

十.460.312.307

【0149】

【表7】

	路光部		水路尤部	
	水	nーオクタン	水	n-オクタン
実施例29	5°以下	5°以下	113°	16°
実施例31	5°以下	5°以下	113°	16°
実施例32	5°以下	5°以下	115°	15°
実施例33	5°以下	5°以下	107°	15°
実施例34	5°以下	5°以下	113°	16°
実施例35	80°以下	5°以下	113°	16°
実施例36	70°以下	5°以下	113°	16°
実施例37	80°以下	5°以下	115°	15°
比較例6	84°	5°以下	105°	11°
比較例7	104°	5°以下	116°	13°
比較例9	80°	5°以下	115°	20°

[0150]

【発明の効果】本発明のパターン形成体は、基材上に光触媒含有組成物層を形成したので、光照射の際の光触媒の作用により、表面の濡れ性を変化させることによって、パターンの形成が可能であるので、現像等の工程を経ずに、パターンの形成が可能であり、印刷版原版、機能性素子をはじめとした多くの用途に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の一実施例を説明する図である。

【図2】図2は、本発明の他の実施例を説明する図であ

6.

【図3】図3は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図4】図4は、本発明の他の実施例を説明する図であ 2

【図5】図5は、本発明のパターン形成用材料の光照射 時間と濡れ性の関係を説明する図である。

【図6】図6は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図7】図7は、本発明の他の実施例を説明する図である。

【図8】図8は、本発明のパターン形成用材料の光照射

時間と濡れ性の関係を説明する図である。

【図9】図9は、本発明の素子の作製方法の一実施例を 説明する図である。

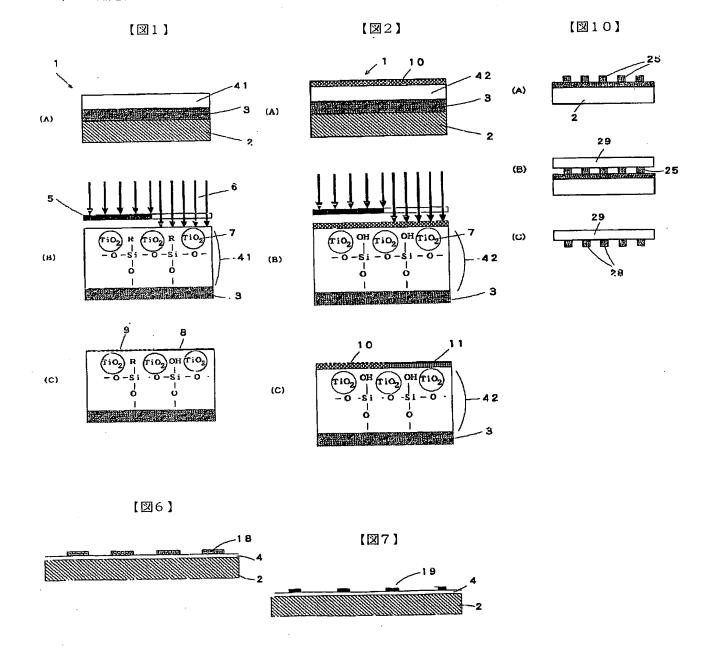
【図10】図10は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

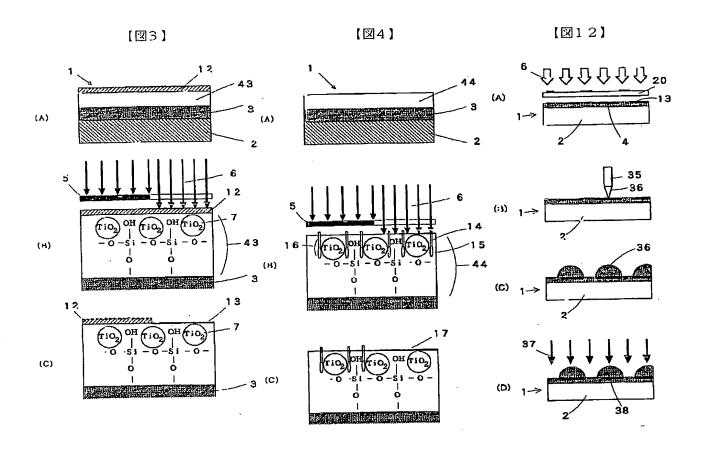
【図11】図11は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

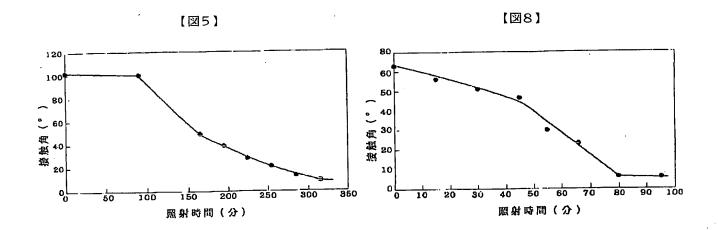
【図12】図12は、本発明の素子の作製方法の他の実施例を説明する図である。

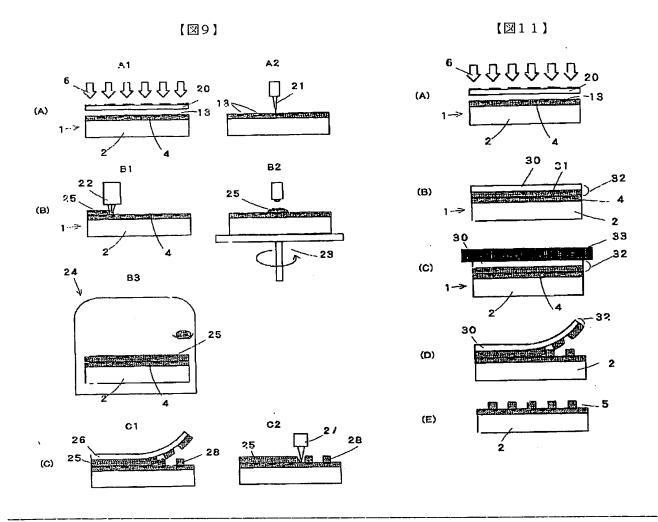
【符号の説明】

1…パターン形成体、2…基材、3…プライマー層、 4,41,42,43,44…光触媒含有層、5…パタ ーン、6…露光、7…光触媒、8…親水性部位、9…疎 水性部位、10…濡れ性変化物質層、11…濡れ性が異なる部位、12…分解除去される物質層、13…濡れ性が異なる部位、14…疎水性部分、15…親水性部位、16…光触媒分解性物質、17…パターンに応じて変化した部位、18…ストライプ状のパターン、19…格子状の遮光性パターン、20…フォトマスク、21…レーザ、22…ブレードコータ、23…スピンコータ、24…真空を利用した成膜手段、25…機能性層、26…粘着テープ、27…空気噴射ノズル、28…機能性層、29…素子形成用基材、30…シート、31…熱溶融性組成物層、32…熱転写体、34…加熱板、35…吐出ノズル、36…紫外線硬化性樹脂組成物、38…硬化用紫外線、38…マイクロレンズ









フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平10-85955

(32)優先日 平10

平10(1998)3月31日

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平10-86293

(32) 優先日 平10

平10(1998) 3月31日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 山本 学

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.